Olavo Dhyan de Farias Cardozo

NANODIFUSORES DE ÓXIDO DE ZINCO EM

CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCEIRA GERAÇÃO

Atena Editora
Ano 2024

Olavo Dhyan de Farias Cardozo

NANODIFUSORES DE ÓXIDO DE ZINCO EM

CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCEIRA GERAÇÃO

Atena Editora

Ano 2024

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

Editora chefe
Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Editora executiva
Natalia Oliveira
Assistente editorial
Flávia Roberta Barão
Bibliotecária
Janaina Ramos
Projeto gráfico
Camila Alves de Cremo
Ellen Andressa Kubisty
Luiza Alves Batista
Nataly Evilin Gayde
Thamires Camili Gayde
Imagens da capa
iStock
Edição de arte
Luiza Alves Batista

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

Nanodifusores de óxido de zinco em células fotovoltaicas de terceira geração

Diagramação: Ellen Andressa Kubisty
Correção: Yaiddy Paola Martinez
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: O autor
Autor: Olavo Dhyan de Farias Cardozo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C268 Cardozo, Olavo Dhyan de Farias
Nanodifusores de óxido de zinco em células fotovoltaicas de terceira geração / Olavo Dhyan de Farias Cardozo. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2024.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-258-2378-2
DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.782241602

1. Óxido de zinco. 2. Nanopartículas. 3. Nanodifusores. 4. Células solares. I. Cardozo, Olavo Dhyan de Farias. II. Título.

CDD 546.682

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DO AUTOR

O autor desta obra: 1. Atesta não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao conteúdo publicado; 2. Declara que participou ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certifica que o texto publicado está completamente isento de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirma a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhece ter informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autoriza a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

DECLARAÇÃO DA EDITORA

Aos meus filhos: Vinícius, Aurora e Joaquim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de Pernambuco por me acolher para este doutorado e à CAPES por me conceder uma bolsa de estudos. Agradeço aos membros do PPGEE pela colaboração tão importante. Agradeço aos professores Antônio Belfort, Eduardo Fontana e Joaquim Martins, pelas disciplinas realizadas durante este doutorado, que muito contribuíram para minha formação.

Agradeço aos amigos do LOBI, Caio Vital, Túlio Pedrosa, Raphael Baltar, Sajid Farooq e Gabrielli Oliveira, pela colaboração e companheirismo nesses 4 anos. Agradeço ao meu orientador, professor Renato Araujo, pela dedicação ao projeto e pelas contribuições neste trabalho, bem como para a minha formação enquanto pesquisador. Agradeço ao amigo Andreas Stingl, pelas contribuições neste trabalho e demais projetos. Agradeço ao professor Naum Fraidenraich pelas contribuições para a minha formação. Agradeço aos professores Markus Scharber, Niyazi Sariçiftçi e aos amigos Deniz Kiymaz e Aykut Kiymaz, pela valiosa colaboração em parte deste trabalho realizada na *Johannes Kepler University*, Áustria.

Por fim, agradeço à minha família, em espécial à minha mãe, Patrícia Farias, por sempre ter me transmitido valores essenciais, bem como a admiração pela ciência e à minha avó, Carmelita Cardozo, pela enorme contribuição em relação à minha educação e formação enquanto indivíduo. Agradeço também à minha esposa Catarina pela enorme dedicação aos nossos filhos, que possibilitou que eu me dedicasse a este trabalho.

“You cannot teach a man anything; you can only help him discover it in himself”

Galileo Galilei

APRESENTAÇÃO

Este livro apresenta uma nova abordagem na exploração de nanopartículas (NPs) de óxido de zinco (ZnO) para melhorar o desempenho de células solares de terceira geração, com enfoque, sobretudo, em células solares orgânicas (CSOs) e células solares de perovskita (CSPs). Nanopartículas de ZnO dispersas na superfície superior do dispositivo podem atuar como nanodifusores, reduzindo a reflexão do dispositivo e aumentando a absorção da radiação solar na camada ativa fotovoltaica, pela introdução de caminhos ópticos não ortogonais no dispositivo (light pathway enhancement). O objetivo é demonstrar a contribuição dos nanodifusores de ZnO na melhoria do desempenho de células solares de terceira geração. Tal contribuição foi analisada por meio de simulações computacionais, com base no método de elementos finitos, bem como experimentalmente. São apresentados modelamentos ópticos e elétrico de células fotovoltaicas de terceira geração com a inserção de NPs de ZnO no topo do dispositivo. Nanopartículas de ZnO, com 163 nm de diâmetro, foram sintetizadas por uma rota de síntese verde e caracterizadas. Suspensões com NPs de ZnO foram depositadas sobre o eletrodo transparente ITO (óxido de índio e estanho), a partir dos métodos de drop casting e spin coating, tendo sua resposta óptica avaliada. Neste texto é descrito o processo de fabricação de células solares de terceira geração (orgânica e perovskita).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CSO	Célula Solar Orgânica
CSP	Célula Solar de Perovskita
NP	Nanopartícula
DSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
ETL	Camada de Transporte de Elétrons
ITO	Óxido de Índio e Estanho
EQE	Eficiência Quântica Externa
FEM	Método de Elementos Finitos
HOMO	Orbital Molecular Ocupado Mais Alto
LUMO	Orbital Molecular Não-ocupado Mais Baixo
IP	Potencial de Ionização
AM	Massa de Ar
UV	Ultravioleta
PML	Perfectly Matched Layer
EDP	Equação Diferencial Parcial
PEC	Condutor Elétrico Perfeito
PMC	Condutor Magnético Perfeito
ASI	Irradiância Espectral Absorvida
EG	Etilenoglicol
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
IPA	Isopropanol
OD	Densidade Óptica
PVSKT	Perovskita

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Albedo.
σ_{ext}	Seção de choque de extinção.
σ_{sca}	Seção de choque de espelhamento.
σ_{abs}	Seção de choque de absorção.
V_{oc}	Tensão de circuito aberto.
η	Eficiência do dispositivo fotovoltaico.
T	Temperatura.
p	Caminho óptico.
E_f	Nível de Fermi.
h	Constante de Planck.
c	Velocidade da luz.
λ	Comprimento de onda.
E_g	Energia do *bandgap*.
I_{col}	Intensidade da radiação solar coletada pela célula.
A_c	Área da célula.
I_{cc}	Corrente de curto-circuito.
FF	Fator de forma.
J_{cc}	Densidade de corrente de curto-circuito.
$S(\lambda)$	Fluxo de fótons de comprimento de onda λ.
P_{max}	Potência máxima.
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo.
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo.
μ_r	Permeabilidade magnética relativa.
ϵ_r	Permissividade elétrica relativa.
ω	Frequência angular.
$\vec{E}$	Vetor campo elétrico.
$\vec{H}$	Vetor campo magnético.
A_g	Seção transversal geométrica.
r	Raio da nanopartícula.
R	Reflectância.
A	Absorbância.
T	Transmitância.
E_λ	Irradiância espectral solar.
E_s	Absorbância do dispositivo.
AE	Eficiência de absorção da plataforma fotovoltaica.
AE_{enh}	Aumento na eficiência de absorção.
AE_{film}	Eficiência de absorção do filme fotovoltaico.
AE_{NP}	Eficiência de absorção do dispositivo com NPs na superfície.
I_{pv}	Corrente fotogerada.

I_0	Corrente reversa de saturação do diodo.
a	Fator de idealidade do diodo.
R_s	Resistência série.
R_{sh}	Resistência paralelo.
V_T	Tensão térmica.
q	Carga do elétron.
k	Constante de Boltzman.
A_{oc}	Área de ocupação.
A_{surf}	Área da camada ativa.
T_f	Fator de transmitância.
D	Tamanho médio do cristal.
β	Largura na metade da intensidade máxima (FWHM).
θ	Ângulo de difração.
K_f	Fator de Scherrer.

Este trabalho propõe uma nova abordagem na exploração de nanopartículas (NPs) de óxido de zinco (ZnO) para melhorar o desempenho de células solares de terceira geração, com enfoque, sobretudo, em células solares orgânicas (CSOs) e células solares de perovskita (CSPs). Nanopartículas de ZnO dispersas na superfície superior do dispositivo podem atuar como nanodifusores, reduzindo a reflexão do dispositivo e aumentando a absorção da radiação solar na camada ativa fotovoltaica, pela introdução de caminhos ópticos não ortogonais no dispositivo (*light pathway enhancement*). O objetivo desta tese é demonstrar a contribuição dos nanodifusores de ZnO na melhoria do desempenho de células solares de terceira geração. Tal contribuição foi analisada por meio de simulações computacionais, com base no método de elementos finitos, bem como experimentalmente. Este trabalho explora modelamento óptico e elétrico de células fotovoltaicas de terceira geração com a inserção de NPs de ZnO no topo do dispositivo. Nanopartículas de ZnO, com 163 nm de diâmetro, foram sintetizadas por uma rota de síntese verde e caracterizadas. Suspensões com NPs de ZnO foram depositadas sobre o eletrodo transparente ITO (óxido de índio e estanho), a partir dos métodos de *drop casting* e *spin coating*, tendo sua resposta óptica avaliada. Neste trabalho é descrito o processo de fabricação de células solares de terceira geração (orgânica e perovskita). Os resultados para o modelamento óptico indicam que as nanoesferas de ZnO de 160 nm de diâmetro apresentam um valor médio de Albedo alto (0,88) na faixa do espectro visível, e espalham a radiação solar predominantemente na direção frontal. O uso de NPs de ZnO (160 nm de diâmetro) na superfície superior de uma célula solar orgânica pode reduzir a reflectância do dispositivo em até 95 % para λ = 530 nm, promovendo um acoplamento de luz eficiente na camada ativa da célula e simultaneamente aumentando a absorbância (26 %) do dispositivo. As contribuições de *light trapping* e efeito anti-reflexo melhoram a geração de fotocorrente, apresentando aumento na densidade de corrente de curto-circuito em CSOs em 27,9 %. Para células solares de perovskita, foi observado um aumento na absorbância de 32 % e uma redução na reflectância de 96 % para λ = 530 nm. A partir de substratos com o material ativo dos dispositivos foi possível demonstrar o ganho óptico induzido pelas nanoestruturas de ZnO, resultante do efeito anti-reflexo e também do espalhamento da luz. Com a deposição das NPs de ZnO sobre dispositivo de perovskita, verificou-se experimentalmente que o uso NPs de ZnO, depositadas no topo do dispositivo, induz uma melhora no desempenho (ganho de eficiência) do dispositivo fotovoltaico de 23,5 %.

PALAVRAS-CHAVE: óxido de zinco; nanopartículas; nanodifusores; células solares.

ABSTRACT

This work proposes a new approach in the exploration of zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs) to improve the performance of third-generation solar cells, with a focus on organic solar cells (OSCs) and perovskite solar cells (PSCs). ZnO NPs dispersed on the top surface of the device can act as nanodiffusers, reducing its reflection and increasing the absorption of solar radiation in the photovoltaic active layer, by introducing non-orthogonal optical paths in the device (light pathway enhancement). The contribution of ZnO nanodiffusers in improving solar cells performance was analyzed through computer simulations, based on finite element method (FEM) as well as experimentally. ZnO nanoparticles with size of about 160 nm were synthesized by a green synthesis route and characterized. Thin films formed by deposition of suspension of ZnO NPs on the transparent indium tin oxide (ITO) electrode, by drop casting and spin coating methods, having its optical response evaluated. In this work we propose methodologies for optical and electrical modeling of third generation photovoltaic cells with the application of ZnO NPs at the top of the device. The results of the optical modeling indicate that ZnO nanospheres with a diameter of 160 nm present a high average Albedo value (0.88) in the visible spectrum range, and scatter solar radiation predominantly in the forward direction. The use of ZnO NPs (160 nm in diameter) on the surface of an OSC can reduce the device's reflectance by up to 95 % for λ = 530 nm, promoting an efficient light coupling in the cell's active layer and simultaneously increasing the absorbance (26 %) of the device. Light trapping and anti-reflective effect contributions improve the generation of photocurrent, showing an increase in short-circuit current density of 27.9 % for OSCs. For PSCs, an increase in absorbance of 32 % and a reduction in reflectance of 96 % was observed for λ = 530 nm. This work describes the manufacturing process of third-generation solar cells, both OSCs and PSCs. The optical gain generated by ZnO nanostructures resulting from both, the anti-reflective effect and light scattering, has been demonstrated with substrates containing the active material of the devices. With the deposition of ZnO NPs on PSCs, it was verified experimentally that the use of ZnO NPs deposited on top, yields in an enhancement in the efficiency of the photovoltaic device of 23.5 %.
KEYWORDS: zinc oxide; nanoparticles; light trapping; solar cells.

SUMÁRIO

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO

Os níveis de dióxido de carbono (CO_2) em nosso planeta estão mais altos do que nunca (EKWURZEL et al.,2017). Uma maneira eficiente de diminuir as concentrações de gases de efeito estufa em nossa atmosfera é usar fontes de energia renováveis, em vez de combustíveis fósseis. Sabe-se que a energia solar fotovoltaica é uma forma limpa de gerar energia e, desta forma, contribuir para a redução das emissões de CO_2 na atmosfera e também para suprir a crescente demanda por energia elétrica em nossa sociedade.

A maioria dos módulos solares que encontramos hoje no mercado são produzidos com células fotovoltaicas baseadas em pastilhas (*wafers*) de silício. Trata-se da primeira tecnologia desenvolvida desde os anos 60 e é denominada como primeira geração dos dispositivos fotovol- taicos. À medida que esta tecnologia amadurece, sua produção torna-se cada vez mais dominada pelos custos de matérias-primas já feitas em alto volume e, portanto, com pouco potencial de redução de custos, como pastilhas de silício, folha de cobertura de vidro temperado e outros encapsulantes. Custos com material são responsáveis por mais de 70 % dos custos totais de fabricação (GREEN,2006).

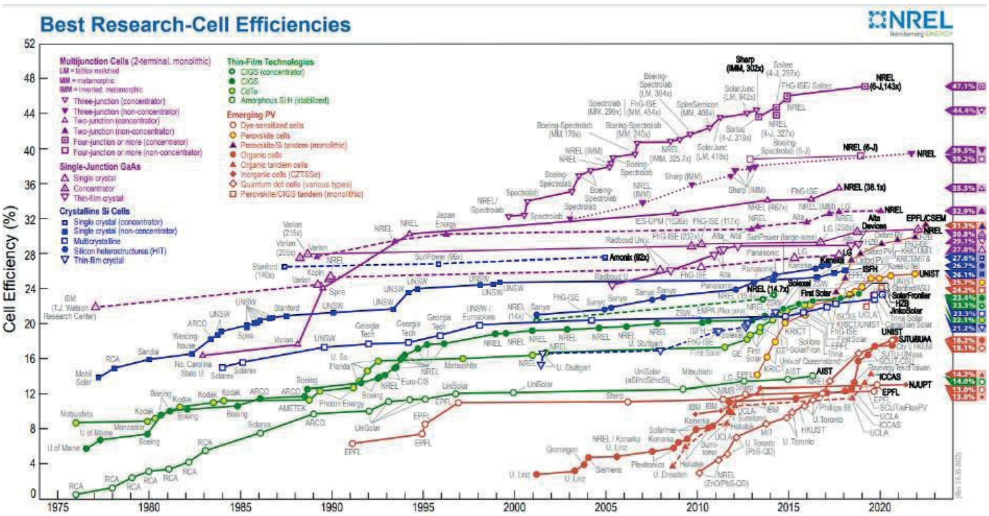
Por um longo período, desde o início dos anos 80, previu-se que a indústria fotovoltaica estava prestes a mudar para uma segunda geração, a tecnologia de célula solar de filme fino. Independentemente do semicondutor envolvido no filme fino, a tecnologia oferece perspectivas para uma grande redução nos gastos com materiais por eliminar os custos do *wafer* de silício. A tecnologia de filme fino também oferece outras vantagens, como o aumento do tamanho da unidade fabricada, da área de uma pastilha de silício ($\approx$ 100 cm^2) para a de uma folha de vidro ($\approx$ 1 m^2), cerca de 100 vezes maior. As células solares de filme fino são favoráveis devido ao uso mínimo de material e aumento de sua eficiência nos últimos anos. As três principais tecnologias de células solares de filme fino incluem silício amorfo (α-Si), seleneto de cobre índio e gálio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe) (LEE; EBONG,2017).

As células de terceira geração são tecnologias “emergentes”, porém ainda menos inseridas comercialmente. Isso inclui células solares orgânicas (CSO), células de sulfeto de cobre, zinco e estanho (CZTS), células solares de perovskita (CSP), células solares sensibilizadas por corante (DSSC) e células solares de quantum dots. Durante os últimos anos, as células solares orgânicas e de perovskita alcançaram pontos em sua evolução tecnológica onde a implantação em larga escala é possível, por isso este trabalho irá focar nesses dois tipos de células fotovoltaicas que constituem duas tecnologias emergentes com potencial promissor.

A célula solar orgânica (CSO), bem como a célula solar de perovskita (CSP), têm suscitado grande interesse devido ao baixo custo dos materiais utilizados em sua fabricação, semitransparência e flexibilidade dos módulos, possibilitando aplicações onde módulos rígidos convencionais de silício não seriam possíveis. De acordo com o

Laboratório Nacional de Energias Renováveis - NREL, EUA, (NREL,2021) tanto as células orgânicas como as de perovskita, denominadas como tecnologias emergentes, estão entre os dispositivos fotovoltaicos que mais cresceram, em termos de eficiência, nos últimos anos (Figura 1). Apesar de terem experimentado uma grande evolução, as tecnologias emergentes apresentam como principais dificuldades: eficiência limitada (sobretudo a CSO) e vida útil curta (sobretudo a CSP) (CORCOLES et al., 2015;FONTEYN; LIZIN; MAES,2020).

Figura 1 – Valores recordes atestados pelo NREL para eficiência de células fotovoltaicas de diferentes tecnologias.



Fonte: NREL.

Como forma de melhorar a eficiência das células solares, principalmente em células baseadas em filmes finos, nanopartículas têm sido utilizadas em dispositivos fotovoltaicos, devido à possibilidade de "aprisionar" a luz e, assim, aumentar a eficiência óptica do dispositivo. Por meio do uso de nanoestruturas, é possível obter ganho de absorção sem, entretanto, aumentar a espessura da camada ativa das células, o que tenderia a gerar maior recombinação entre os portadores de carga (JUNG et al.,2013).

A incorporação de nanopartículas para melhorar o desempenho de células solares vem sendo estudada há algum tempo e existem vários resultados promissores para a utilização de nanopartículas metálicas, dielétricas e semicondutoras em diferentes camadas da célula solar (ca- mada ativa, camada de transporte de elétrons e eletrodos) (PILLAI et al.,2007; SPYROPOULOS et al.,2012;NOTARIANNI et al.,2013;CHALH et al.,2016;SRIVASTAVA; SAMAJDAR; SHARMA,2018;ZHANG et al.,2020). Uma das aplicações mais promissoras de NPs é a fabricação de nanoantenas capazes de transferir energia eletromagnética do campo próximo para o campo distante e vice-versa em uma escala espacial de alguns nanômetros (KUCHERIK et al., 2019).

Diferentes morfologias de nanoestruturas produzem diferentes respostas ópticas, de maneira que a otimização para a nanoestrutura a ser utilizada no dispositivo é feita selecionando o material, forma, tamanho e localização adequados para NPs dentro das camadas usadas na arquitetura de células solares. O trabalho de Srivastava et al., 2018 mostra que, em geral, nanopartículas menores (< 50 nm) favorecem a absorção, enquanto NPs maiores (> 50 nm) favorecem o mecanismo de espalhamento de luz (SRIVASTAVA; SAMAJDAR; SHARMA, 2018). Para estruturas que serão depositadas no topo da célula, ou em sua camada ativa, o efeito desejado é espalhar a luz para frente, a fim de promover maior absorção de luz na camada ativa da célula (WANG et al.,2017). O espalhamento de luz por nanoestruturas pode ser quantificado pela eficiência de espalhamento (Albedo), γ, que é definida por $\gamma = \sigma_{sca}/(\sigma_{sca}+\sigma_{abs})$, onde σ_{sca} e σ_{abs} são as sessões de espalhamento e de absorção, respectivamente (PILLAI et al.,2007).

Foi demonstrado por Kucherik et al, 2018, que usando NPs de Au e Si com um diâmetro entre 100 e 200 nm é possível melhorar a eficiência de um dispositivo fotovoltaico reduzindo o retroespalhamento e que o efeito anti-reflexo dos revestimentos se origina da interferência destrutiva da onda refletida do substrato com os campos re-irradiados pelos dipolos elétricos e magnéticos induzidos nas nanopartículas. Este efeito pode ser considerado como efeito Kerker mediado por substrato como um análogo do efeito Kerker bem estudado para nanopartículas dielétricas em um ambiente homogêneo ou vácuo (KUCHERIK et al.,2019).

Em geral, para partículas depositadas na superfície de uma célula solar, ou em sua camada ativa, são utilizadas partículas de material dielétrico a fim de reduzir a reflexão (YANG et al.,2016). Neste trabalho, propomos o uso de nanoestruturas semicondutoras (ZnO) para melhorar a eficiência de células fotovoltaicas de terceira geração.

Nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO), um dos semicondutores compostos binários do grupo II-VI, têm sido consideradas em aplicações de células solares devido à sua estabilidade, alta condutividade, alta transmitância óptica, alta afinidade eletrônica e excelente mobilidade de elétrons (WIBOWO et al.,2020;STELLING et al.,2017;PARK et al.,2009). Foi demonstrado que nanopartículas de ZnO podem ser utilizadas na camada de transporte de elétrons (ETL) em uma célula de perovskita, a fim de melhorar a condução de cargas para o eletrodo (ITO) (LI et al.,2017). Isso foi demonstrado por meio de experimentos onde se verifica que a luminescência do dispositivo diminuiu com a introdução de NPs de ZnO, ou seja, há uma menor taxa de recombinação de portadores de carga. Os resultados de Wu et al., 2020 demonstraram que a incorporação de nanopartículas de ZnO combinadas com o polímero PFN, (9,9-bis(3'-(N,N- dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctyl)-fluorene), como camada buffer para o cátodo, diminuiu a função trabalho do blended filme, levando a um alinhamento mais favorável dos níveis de energia para injeção de elétrons na interface (WU et al.,2020).

De uma maneira geral o propósito da utilização de nanopartículas em dispositivos fotovoltaicos é melhorar o desempenho do dispositivo reduzindo os processos de perda de energia, sejam perdas ópticas como reflexão e transmissão, ou perdas elétricas como recombinação dos portadores de carga.

1.1 PROCESSOS DE PERDAS EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Quando um feixe de luz incide sobre um filme fino fotovoltaico, uma parte da luz será absorvida, outra refletida e outra parte transmitida. Quando o filme é menos espesso, um maior percentual de luz será transmitido. Para uma célula fotovoltaica o que se deseja é obter o máximo de absorção na camada ativa, região onde ocorrerá a geração de portadores de carga. Portanto, o que se pretende do ponto de vista óptico é diminuir os efeitos de reflexão e transmissão, de maneira que a maior quantidade de luz seja absorvida na camada ativa e consequentemente gerar uma maior quantidade de portadores de carga e obter uma maior densidade de corrente para o dispositivo. Se há maior quantidade de fótons absorvidos pela camada ativa haverá também um aumento na Eficiência Quântica Externa do dispositivo (EQE), que representa a relação entre o número de fótons que chegam até a célula solar e o número de elétrons que chegarão até o eletrodo e irão constituir a corrente elétrica. Ou seja, fótons que seriam refletidos ou transmitidos e não contribuiriam para a geração de portadores, agora serão absorvidos pelo material e irão gerar portadores de carga.

Fótons incidentes com energia acima da energia do *bandgap* podem ser absorvidos pelo material ativo. O fóton é absorvido e sua energia promove um elétron da banda de valência à banda de condução do material absorvedor, gerando um “buraco” na banda de valência (ZEGHBROECK,2011). O primeiro processo de perda ocorre neste estágio, quando a energia do fóton é menor do que o *bandgap*, então a energia deste fóton não será utilizada. Alguns métodos podem ser utilizados para investigar o *bandgap* de um material, que é comumente informado pelo fabricante/vendedor do material. É possível utilizar UPS (espectroscopia fotoelétrica de ultravioleta), que usa a energia cinética de elétrons ionizados para determinar a energia do orbital molecular na camada de valência HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital)* e IPS (espectroscopia de fotoemissão invertida) para determinar o orbital molecular LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)(GUAN et al.,2010).

Elétrons excitados rapidamente perdem energia para o material sob a forma de calor, equilibrando-se com o material absorvedor num processo conhecido como termalização. Os elétrons possuem energia cinética de acordo com a temperatura do material. Os elétrons fornecem, então, energia ao material absorvedor até atingir o equilíbrio. A distribuição de energia dos elétrons é calculada considerando a densidade de estados eletrônicos na banda de condução e usando o método estatístico de Fermi-Dirac para calcular a

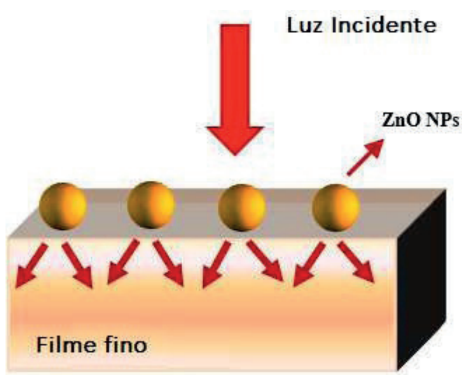
probabilidade de os elétrons ocuparem esse estado. Uma vez que temperatura não gera corrente, termalização é um significante processo de perda.

Outro mecanismo de perda de energia é através da recombinação entre portadores de carga. Essa recombinação pode ser radiativa ou não. A recombinação radiativa pode ser mesurada por medidas de luminescência. Quanto maior for a perda por luminescência, menor será a corrente elétrica gerada pela célula. O ponto onde a luminescência é equivalente à radiação absorvida é conhecido como V_{oc} (tensão de circuito aberto). Nesta tensão, todos os elétrons se recombinam radiativamente e nenhuma corrente pode ser extraída. A operação de um dispositivo com voltagem menor que V_{oc} permite extrair corrente do mesmo (HIRST; EKINS-DAUKES, 2011).

1.2 MOTIVAÇÃO

Nanoestruturas vêm sendo utilizadas na confecção de células fotovoltaicas a fim de reduzir determinados mecanismos de perda de energia e consequentemente melhorar o desem- penho do dispositivo. Nanopartículas de ZnO podem ser utilizadas para compor uma camada anti-reflexo de maneira a evitar uma perda por reflexão e aumentar a absorção através de *light trapping* (Figura 2), bem como em uma camada *buffer* de transporte de elétrons (ETL) com o objetivo de diminuir as perdas por recombinação.

Figura 2 – Mecanismo de *light trapping* através de NPs que espalham a luz na direção direta.

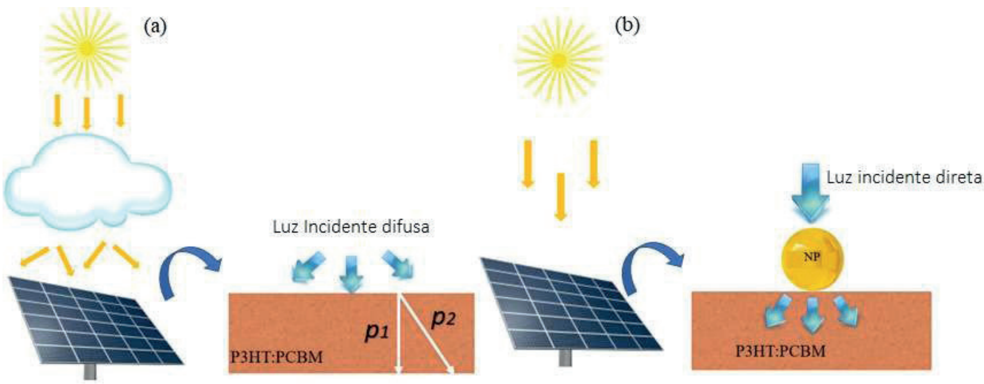


Fonte: Pertence ao autor.

Dispositivos com superfície nanotexturizadas podem aumentar os comprimentos do caminho óptico no material ativo, espalhando a luz em diferentes ângulos de propagação, mimetizando uma radiação difusa de um céu nublado, conforme mostrado na Figura 3. A radiação difusa envolve luz com diferentes ângulos de incidência, o que, potencialmente, adiciona novos caminhos ópticos não ortogonais na camada ativa com extensão mais longa que a espessura da camada ativa (STEVENS et al.,2021;LI et al.,2020;CHANG et al.,2009).

Sob radiação difusa, em particular, dispositivos orgânicos e de perovskita têm demonstrado um desempenho superior aos dispositivos de Si (REYNAUD et al.,2019;KOZLOV; VILDANOVA; SHEVALEEVSKIY, 2019).

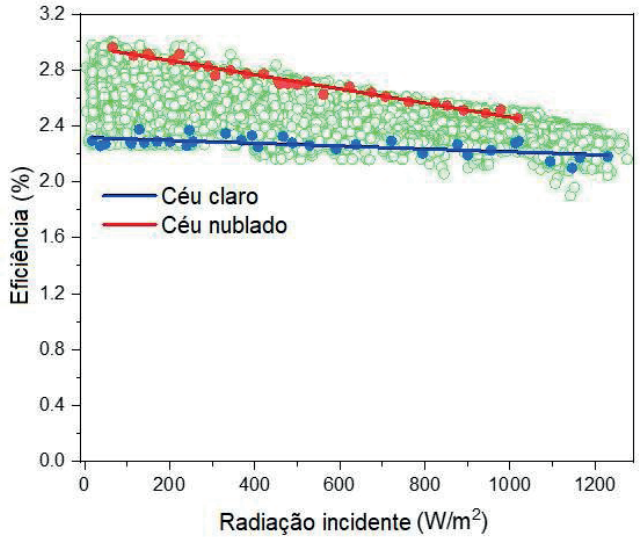
Figura 3 – (a) Radiação difusa gerada por nuvens. (b) Radiação difusa gerada por nanopartículas na superfície de uma célula solar. p_1 representa ortogonal e p_2 não ortogonal caminhos ópticos, com $p_2 > p_1$.



Fonte: Pertence ao autor.

As CSOs são conhecidas por apresentarem bom desempenho sob radiação difusa, como mostrado por Reynaud et al., analisando um módulo orgânico PCDTBT:PCBM (REYNAUD et al.,2019). Em Cardozo et al., 2019, a eficiência do módulo orgânico P3HT:PCBM foi avaliada em operação contínua. Conforme mostrado na Figura 4, foi observada uma variação significativa nos valores de eficiência para intensidades de radiação mais baixas. Além disso, os maiores valores de eficiência ocorrem em céu nublado (linha vermelha na Figura 4), o que indica que a eficiência aumenta predominantemente para radiação difusa (CARDOZO et al.,2019). Nesse caso, as nuvens atuam como um meio difusor da radiação solar. A luz difusa contribui com um caminho de luz alongado através da camada ativa (STEVENS et al.,2021;CHANG et al.,2009). Em contraste, em céu claro, uma menor eficiência foi registrada para todos os níveis de radiação (linha azul na Figura 4).

Figura 4 – Eficiência de operação do módulo solar orgânico para diferentes níveis de radiação incidente e condições climáticas (céu nublado e céu claro).



Fonte: Adaptado de (CARDOZO et al.,2019).

Neste trabalho é proposto o uso de nanodifusores de ZnO no topo da camada ativa para aumentar a eficiência de operação do dispositivo, reduzindo a reflexão da superfície e aumentando o caminho óptico na camada ativa.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da interação da luz com nanoesferas de oxido de zinco, depositadas na superfície de célula solar de terceira geração, no desempenho dos dispositivos fotovoltaicos.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Realizar modelamento óptico para nanoestruturas de ZnO;
- Realizar modelamento óptico de célula solar de terceira geração com NPs de ZnO;
- Realizar modelamento elétrico para célula solar com NPs de ZnO;
- Sintetizar e caracterizar NPs de ZnO através de rota “verde”;
- Depositar NPs de ZnO em substrato condutor transparente;
- Fabricação de células solares de terceira geração;

- Avaliar experimental de célula solar de terceira geração com nanoestruturas de ZnO depositadas no topo.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho é apresentado de acordo com os seguintes capítulos.

Capítulo 2 - Revisão de Literatura

Na revisão de literatura, são abordados os seguintes temas:

- Processo de conversão fotovoltaica, onde são abordados os princípios sobre a geração fotovoltaica em células solares.
- Células fotovoltaicas de terceira geração, onde são apresentados materiais constitutivos e características dos três principais tipos de célula fotovoltaica de terceira geração: célula solar orgânica, célula solar de perovskita e célula solar sensibilizada por corante.
- Nanoestruturas de óxido de zinco em células fotovoltaicas, onde são mostrados trabalhos na literatura onde o óxido de zinco *bulk* e nanoparticulado é usado na confecção de células de terceira geração de alta eficiência.

Capítulo 3 - Metodologia

Na metodologia são abordados os seguintes tópicos:

- Modelamento óptico para NPs de óxido de zinco, onde é descrito o modelo utilizado no Comsol Multiphysics para obter parâmetros ópticos de NPs de óxido de zinco.
- Modelamento óptico de célula solar com NPs de óxido de zinco no topo, onde é descrito o modelo utilizado no Comsol Multiphysics para estimar absorbância, reflectância e transmitância para um substrato fotovoltaico com NP de ZnO no topo.
- Modelamento elétrico de célula solar com NP de ZnO no topo, onde é descrito o circuito equivalente de uma célula fotovoltaica e seus principais parâmetros, bem como método utilizado para converter um ganho óptico em um ganho elétrico na curva tensão *versus* corrente do dispositivo.
- Síntese e caracterização de NPs de ZnO, onde é demonstrado o método de fabricação das NPs de ZnO utilizadas neste trabalho, bem como métodos utilizados para caracterizar as NPs.
- Deposição de NPs de ZnO em substrato, onde são descritos os métodos utilizados para a deposição das NPs de ZnO sobre substrato condutor (ITO) e sobre vidro.
- Fabricação de célula solar orgânica e célula solar de perovskita, onde são descritos os métodos utilizados para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos de terceira geração.

- Avaliação experimental de célula solar com NPs de ZnO no topo, onde são descritos os materiais e métodos utilizados para a avaliação do dispositivo com e sem as NPs de ZnO depositadas em sua superfície.

Capítulo 4 - Resultados

Nesta seção os resultados são apresentados na seguinte ordem:

- Síntese e caracterização de NPs de ZnO.
- Modelamento óptico, para NPs de ZnO e para substrato fotovoltaico com e sem NPs de ZnO no topo.
- Deposição de NPs de ZnO em substrato condutor transparente.
- Efeito óptico de filme com NPs de ZnO sobre substrato fotovoltaico de terceira geração.
- Deposição das NPs de ZnO em célula fotovoltaica de terceira geração.
- Análise de custo do nanomaterial *versus* energia gerada.

Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas Futuras

REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PROCESSO DE CONVERSÃO FOTOVOLTAICA

Para compreender o mecanismo por trás da geração de eletricidade com células solares de terceira geração é necessário investigar sobre como o efeito fotovoltaico ocorre de uma maneira geral, e depois entender as particularidades das células de tecnologias emergentes.

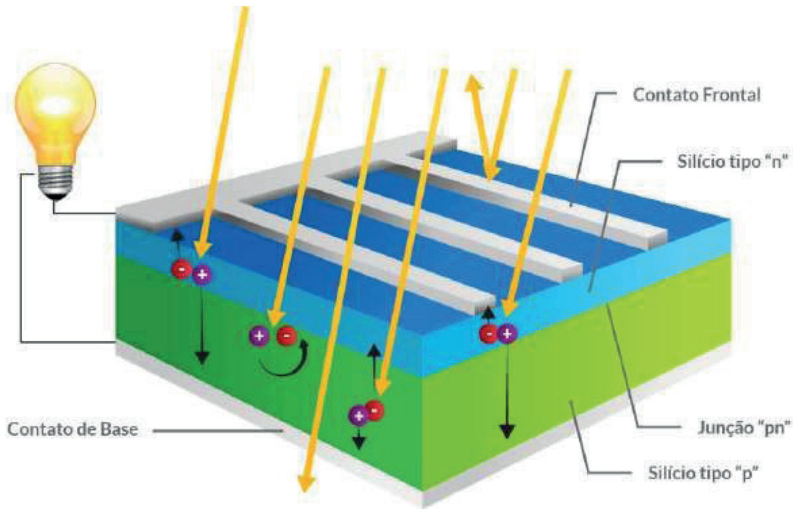
O conceito de estados de energia para os elétrons de um material, banda de valência, banda de condução e banda proibida, é fundamental para a compreensão do efeito fotovoltaico. Pelo princípio de exclusão de Pauli, cada nível de energia pode estar ocupado por dois elétrons de "spin" opostos. Quando o material se encontra a uma temperatura de zero Kelvin, os diversos níveis de energia estarão ocupados por dois elétrons até o máximo nível de energia, que é o nível de Fermi (E_f). Com o aumento da temperatura, os elétrons são excitados termicamente e podem passar para a banda de condução, tornando-se móveis, e ao mesmo tempo deixando um buraco (lacuna) na camada de valência. A quantidade de energia mínima para que isso ocorra é a energia do *bandgap*, que é uma constante para cada material (FRAIDENRAICH; LYRA,1995).

Para que ocorra o efeito fotovoltaico é necessário ter dois tipos de semicondutores, um do tipo p e um do tipo n. O material do tipo p tem carga positiva, ou seja, ausência de elétrons ou abundância de lacunas em sua estrutura, enquanto o tipo n tem carga negativa, ou seja, excesso de elétrons. Ambos os tipos de semicondutores são obtidos geralmente a partir da dopagem com um material. Um caso típico é o Silício (Si) dopado com Boro (B) para gerar um semicondutor do tipo p, ou ainda dopado com Fósforo (P) para gerar um semicondutor do tipo n (TIWARI; CHANDRA; CHAKRABORTY,2013). Ao juntar ambos os materiais do tipo p e n, será constituída a junção p-n, que é onde irá ocorrer o efeito fotovoltaico, tal como mostrado na Figura 5.

É de se esperar que elétrons haverão de fluir da região de alta concentração (tipo n) para a região de baixa concentração (tipo p) e similarmente para lacunas. Porém, os elétrons que deixam a região (n) geram uma camada de excesso de cargas positivas não neutralizadas pelos elétrons correspondentes. Da mesma maneira acontece com lacunas fluindo da região com excesso destes portadores na direção da região (n), gerando um excesso de cargas elétricas negativas. As cargas expostas, não neutralizadas, criam desta forma um campo elétrico dirigido da região (n) para (p) que se opõe ao processo de difusão de cargas descrito. Atinge-se assim uma situação de equilíbrio. Um campo elétrico e consequentemente uma diferença de potencial elétrico gerado na interface dos materiais (p) e (n) que haverá de atuar em presença de novos portadores, gerados desta vez pela incidência de radiação solar (GREEN,1982).

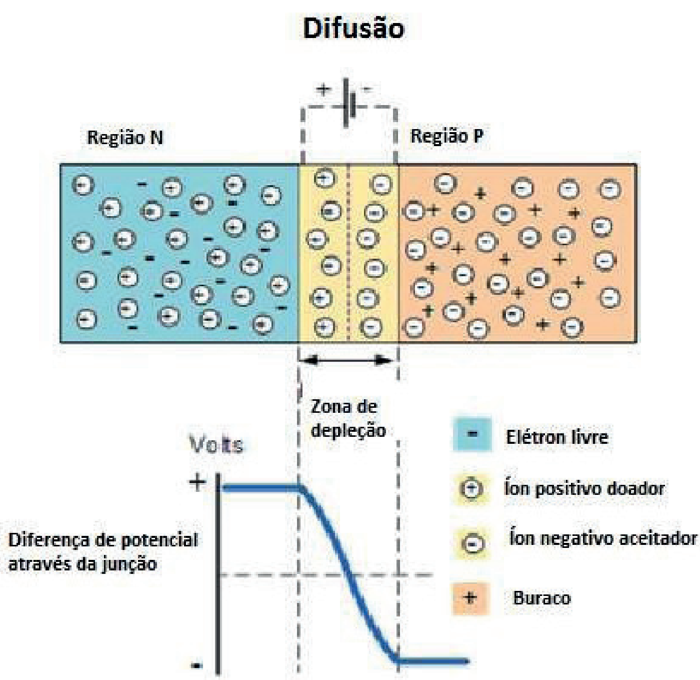
A interface das regiões (p) e (n) denomina-se região de depleção devido à ausência relativa de portadores, expressa pela diferença entre cargas positivas e negativas, variável ao longo da região (Figura 6).

Figura 5 – Processo de conversão fotovoltaica.



Fonte: Adaptado de (BLUESOL,2021).

Figura 6 – Processo de difusão através da junção p-n.



Fonte: Adaptado de (ELECTRONIC-TUTORIALS,2021).

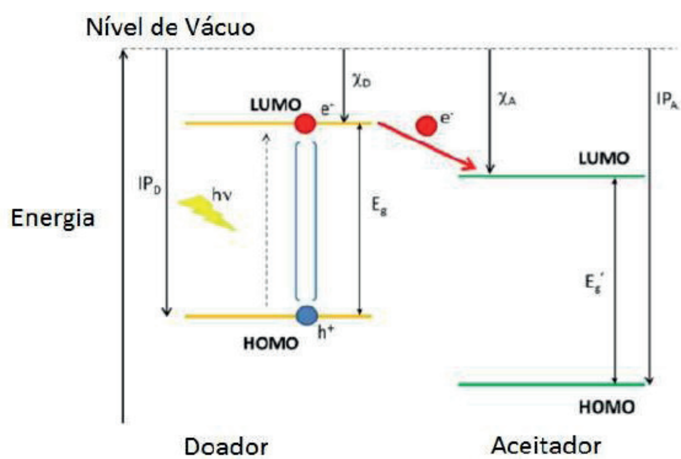
A partir do fenômeno exposto, pode-se então, utilizar a energia fotovoltaica gerada, conectando-se, um circuito (carga) externo. Existem vários mecanismos físicos a serem anali- sados para estimar quanto pode gerar de energia o material e a junção p-n em questão. Para a luz ser absorvida e gerar um éxciton (par elétron-buraco), é necessário que o fóton que atinge o material tenha energia superior à energia do *bandgap*, que é a energia necessária para levar um elétron da camada de valência para a camada de condução em um semicondutor, a energia do fóton é definida pelo seu comprimento de onda através da Equação 2.1.

$$E = \frac{h.c}{\lambda}, \qquad (2.1)$$

onde, h representa a constante de Planck ($4{,}135 \times 10^{-15}$ ev.s) e c a velocidade da luz (3×10^{8} m/s) e λ o comprimento de onda do fóton.

A absorção de um fóton em um dispositivo fotovoltaico pode ser entendida através da Figura 7.

Figura 7 – Diagrama de nível de energia para um sistema doador/aceitador.



Fonte: Adaptado de (SCHARBER; SARICIFTCI,2013).

Onde, *IP* é o potencial de ionização, E_g é a energia do *bandgap*. A seta entre os níveis LUMO indica a transferência fotoinduzida do elétron que é o primeiro passo para a geração de portadores livres.

2.1.1 Parâmetros de Um Dispositivo Fotovoltaico

2.1.1.1 Eficiência (η)

A eficiência de uma célula ou modulo pode ser calculada através da Equação 2.2

$$\eta = \frac{I_{cc}.V_{oc}.FF}{I_{col}.A_c}, \qquad (2.2)$$

onde I_{col} representa a intensidade da radiação solar coletada pela célula, A_c representa a área da célula, I_{cc} a corrente de curto-circuito, V_{oc} a tensão de circuito aberto e *FF* (*Fill Factor*) o fator de forma.

Um parâmetro ilustrativo das limitações das células fotovoltaicas é a corrente de curto circuito I_{cc}, determinada pelo máximo número de portadores que a radiação que ingressa na célula é capaz de gerar. A geração de portadores no material ativo da célula só acontece quando a energia dos quanta de luz supera a barreira de potencial do material absorvente (E_{min}) para constituir um par elétron-buraco, eletrostaticamente associados. Este par denomina-se éxciton e deverá dar origem a portadores separados (elétrons e buracos) na interface entre os materiais da camada ativa da célula. Um cálculo que fornece uma ordem de grandeza adequada para estimar a corrente de curto circuito pode se expressar como (GREEN,1982):

$$J_{cc} = q \cdot \int_{E_{min}}^{\infty} S(\lambda).EQE(\lambda).d\lambda, \qquad (2.3)$$

Onde, J_{cc} é a densidade de corrente de curto circuito (mA/cm^2), *S*(λ) o fluxo solar de fótons de comprimento de onda (λ) em (fótons/m^3.s), *EQE* a eficiência quântica externa da célula, ou seja a fração do número de fótons absorvidos que, após vários processos físicos, conseguem gerar portadores de carga, expressa por unidade de comprimento de onda. Integrando para todos os comprimentos de onda possíveis, a partir do valor da energia mínima necessária para absorver a radiação, obtém-se uma estimativa da densidade de corrente J_{cc} de curto circuito. Assumindo que a eficiência quântica externa seja igual a um (todos os fótons incidentes geram portadores de carga), J_{cc} pode ser obtido em função do espectro solar e o limiar do espectro de absorção, que indica a mínima energia de fótons que podem ser absorvidos. Para um espectro AM (massa de ar) = 1,5, para células de silício que absorvem radiação a partir de 1,1 eV (λ = 1130 nm) e apresentam um valor limite da corrente de curto circuito igual a 38 mA/cm^2 (GREEN, 1982).

2.1.1.2 Tensão de Circuito Aberto (V_{oc})

A tensão a circuito aberto está vinculada à diferença de energia entre a banda de valência do material doador e a banda de condução do material aceitador. Esta diferença é denominada intervalo de energia da interface, região do material onde ocorrem os processos de geração de portadores (material ativo). Valor típico, à temperatura ambiente, para essa diferença em células orgânicas e células de perovskita é da ordem de (0,5 a 1V). Este valor não é muito diferente dos valores observados em células de silício.

2.1.1.3 Fator de Forma (FF)

O fator de forma está relacionado com as perdas internas da célula particularmente com a resistência série e células solares de silício apresentam tipicamente valores da ordem de 0,72. Do exposto verificamos que a corrente I_{cc} é significativamente menor em células de terceira geração que em células convencionais, V_{oc} da mesma ordem e *FF*, devido às maiores resistências em série presentes nas células de terceira geração, tende a ser inferior ao valor para células inorgânicas. Levando em consideração estes fatores pode-se concluir que o limite de eficiência das células de terceira geração é inferior ao das células convencionais. O fator que mais incide na limitação dessa eficiência é a corrente de curto circuito.

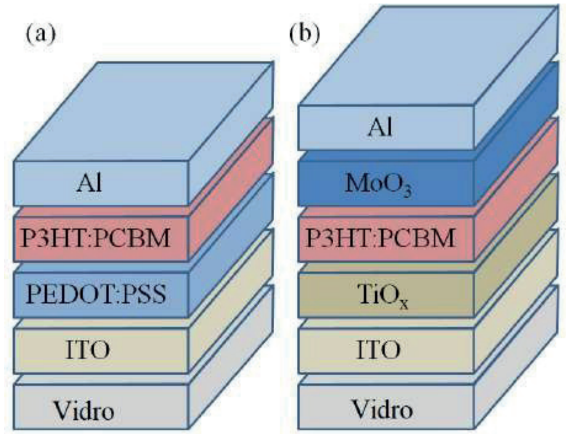
2.2 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCEIRA GERAÇÃO

2.2.1 Célula Solar Orgânica

Uma célula solar orgânica (CSO) típica é composta por várias camadas de materiais que podem ser orgânicos ou inorgânicos. A célula é definida como célula orgânica se a camada ativa do dispositivo é composta apenas por material orgânico. A CSO é constituída por dois eletrodos, um deles transparente, com uma camada ativa entre os mesmos, onde a geração de cargas livres (portadores) irá ocorrer. É comum adicionar ao dispositivo uma camada condutora (*buffer*) entre cada eletrodo e a camada ativa, para assegurar um bom transporte das cargas livres, prevenindo assim a recombinação de cargas que reduz a performance do dispositivo (NOTARIANNI et al., 2013).

Os módulos orgânicos mais fabricados atualmente utilizam principalmente dois tipos de arquitetura: convencional e invertida.

Figura 8 – Célula orgânica de arquitetura convencional (a) e invertida (b).



Fonte: Adaptado de (ZHANG et al.,2013).

Na Figura 8 é representada a CSO convencional, enquanto em (b) está o tipo invertido. Em (a), o ITO atua como ânodo; A blenda de PEDOT com PSS atua como *buffer*; A blenda de P3HT com PCBM é a camada ativa da célula, onde ocorre a geração de cargas; O alumínio atua como cátodo. Na Figura 8(b) está representada a ICSO (*inverted*) onde a polaridade está invertida e o ITO atua como cátodo e o Al como ânodo (ZHANG et al.,2013).

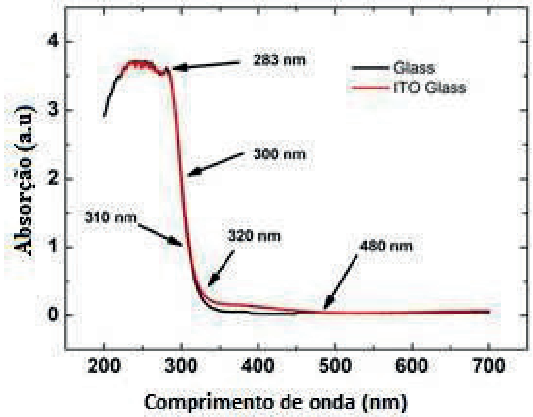
Em relação à morfologia da camada ativa, o mais usado é a *bulk heterojunction* (DENN- LER; SCHARBER; BRABEC,2009), pois assim, a interface entre o material do tipo p e o material do tipo n é otimizada, dessa maneira a eficiência de dissociação dos éxcitons torna-se maior e a eficiência de conversão é melhorada. Controlando a espessura dos materiais depositados, dispositivos de alta performance podem ser fabricados.

A célula solar orgânica pode ser produzida com diferentes materiais em diferentes camadas, a condição que define uma célula como orgânica é o fato de sua camada ativa (onde ocorre o processo fotovoltaico) ser composta apenas por materiais, polímeros semicondutores, orgânicos. Materiais tipicamente utilizados na fabricação de células orgânicas são:

- ITO

O Óxido de Índio-Estanho (ITO), é um material condutor transparente sendo amplamente utilizado como ânodo e como cátodo em células solares de terceira geração e apresenta o seguinte espectro de absorção (Figura 9):

Figura 9 – Espectro de absorção para ITO.

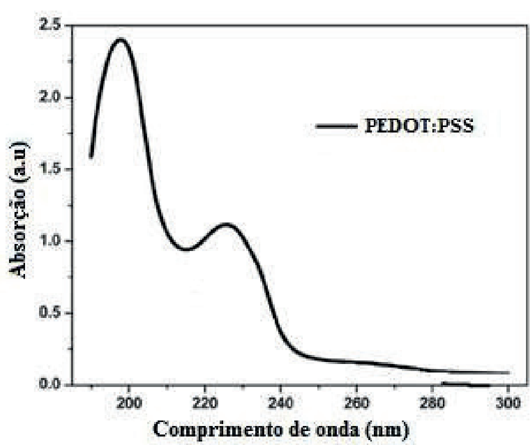


Fonte: Adaptado de (STRAUE et al.,2012)

- PEDOT:PSS

PEDOT, é um material condutor orgânico que possui alta estabilidade. Este material possui condutividade na faixa de 400 a 600 S/cm. Entretanto o PEDOT não é solúvel. Para atingir este estado é adicionado um outro material o poli (4-estireno sulfonato) ou PSS. Contudo, uma grande taxa de condutividade é perdida no processo de dopagem. Entretanto, a combinação do PEDOT:PSS, resulta num polímero com características e condições favoráveis, facilitando a deposição dos filmes. O composto então formado, chamado de PEDOT:PSS, é um condutor na forma de filme polimérico, possuindo condutividade de 0,05 a 10 S/cm (JUNIOR,2015). O PEDOT:PSS apresenta o seguinte espectro de absorção (Figura 10):

Figura 10 – Espectro de absorção para PEDOT:PSS.



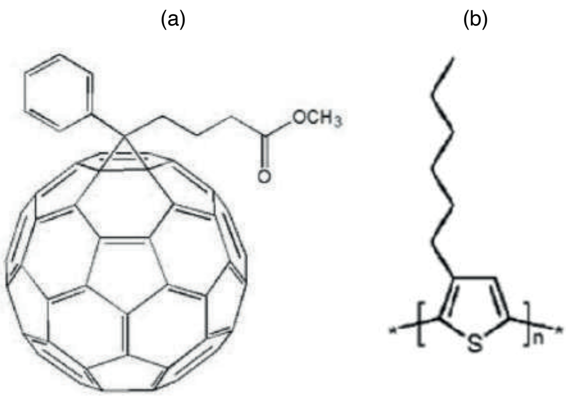
Fonte: Adaptado de (ALEMU et al.,2012).

- P3HT:PCBM

Methanofullerene Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester ([60]PCBM) é uma solução processável de semicondutor orgânico do tipo n. Pode ser composto (*blended*) com um polímero conjugado do tipo p (P3HT) para formar a camada ativa da célula orgânica. P3HT (HOMO) = -5 eV; P3HT (LUMO) = -3,3 eV; PCBM (HOMO) = -6,1 eV; PCBM (LUMO) = - 3,7 eV (SIGMA-ALDRICH,2021).

A estrutura molecular do PCBM e do P3HT é mostrada na Figura 11a,11b:

Figura 11 – Estruturas moleculares do PCBM e P3HT.(a)PCBM.(b)P3HT



Fonte: Adaptado de (YENGEL,2010)

Como eletrodo não transparente, os materiais mais utilizados para as células solares de tecnologias emergentes são: alumínio (Al), ouro (Au) e prata (Ag).

2.2.2 Célula Solar de Perovskita

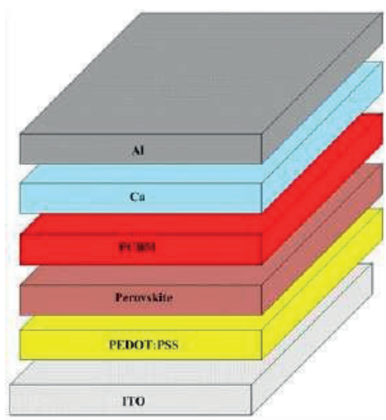
Descoberto na Rússia em 1839, o composto Titanato de Cálcio, de fórmula molecular $CaTiO_3$, recebe inicialmente o nome perovskita, em homenagem ao Conde Lev Alexevich von Perovski, mineralogista russo e Ministro de Relações Internas do Império Russo no século XIX. Posteriormente, originou-se a denominação “Estrutura Perovskita”, a qual pode ser designada a um composto que tenha a composição ABX_3, em que “A” representa um cátion, “B” um metal pesado, geralmente de transição, e “X” um ânion (JOHNSSON; LEMMENS,2005).

As células solares de perovskita são fortes candidatas para a próxima geração de células fotovoltaicas que serão amplamente utilizadas no mercado de energia solar. A alta eficiência em combinação com o baixo custo de materiais e processos são os pontos fortes desta célula em relação ao silício comercial ou outras células. As características dos materiais de perovskita podem permitir um maior avanço da eficiência do dispositivo

além daqueles proporcionados pelas células solares de silício, em direção ao limite de Shockley-Queisser. A eficiência de células de perovskita, assim como as células orgânicas, estão entre as que mais cresceram nos últimos anos , chegando nos dias de hoje a atingir eficiência de conversão acima de 25 % (NREL, 2021).

Células fotovoltaicas de perovskita contém perovskitas como camada ativa de absorção de luz. Elas podem absorver luz em quase todos os comprimentos de onda do visível e podem obter eficiência superior a 20 % em laboratório. Dentre as perovskitas mais utilizadas estão perovskitas de Chumbo ou Estanho, e as híbridas orgânicas-inorgânicas. As células de metilamônio triiodeto de chumbo (híbridas), $CH_3NH_3PbI_3$, são simples de produzir e de baixo custo. Para a síntese de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$, tipicamente são utilizados Iodeto de Chumbo (PbI_2) e Iodeto de Metilamônio (CH_3NH_3I). Na Figura 12está representada uma arquitetura típica para célula de perovskita em sua forma invertida, onde se utiliza o material PCBM (fulereno) como camada de transporte de elétrons.

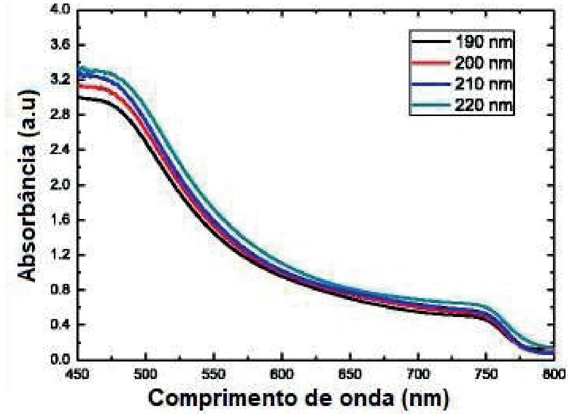
Figura 12 – Célula solar de perovskita de arquitetura invertida (onde o ITO exerce função de ânodo).



Fonte: Adaptado de (CHEN et al.,2015).

O espectro de absorção para filmes de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 – Espectro de absorção para filmes de $CH_3NH_3PbI_3$ com diferentes espessuras.



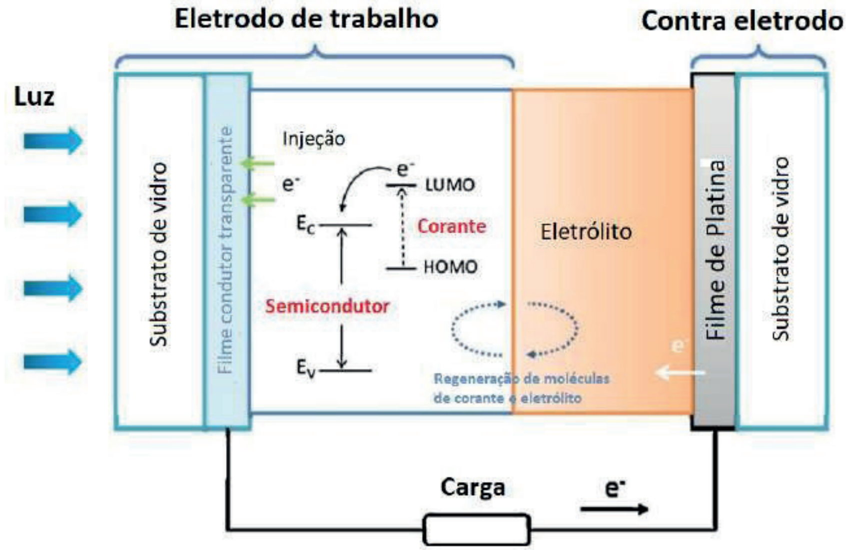
Fonte: Adaptado de (CHEN et al.,2015).

2.2.3 Célula Solar Sensibilizada por Corante (DSSC)

A célula solar sensibilizada por corante, em sua sigla em inglês DSSC, foi primeiramente descoberta pelo professor M. Gratzel através de sua pesquisa com derivados de corantes semi- condutores de banda larga o que possibilitou a a descoberta do efeito de conversão fotovoltaica em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) (KONG; DAI; WANG,2007).

As células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) vêm sendo amplamente estudadas para o fornecimento seguro e confiável de energia solar. Devido ao seu baixo custo de fabricação, produção ecologicamente correta e eficiência competitiva, esta é uma tecnologia considerada promissora. A Célula solar sensibilizada por corante é tipicamente composta por um filme condutor transparente, um filme nanocristalino de óxido metálico semicondutor, tipicamente ZnO ou TiO2, sensibilizadores de corantes, eletrólitos, um contra eletrodo e substrato condutor transparente, tal como mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Estrutura e princípio de operação para célula solar sensibilizada por corante.



Fonte: Adaptado de (ZHANG; CAO,2011).

Sob a irradiação da luz solar, o corante molecular torna-se foto-excitado e rapidamente injeta um elétron na banda de condução do eletrodo semicondutor, o estado original do corante é posteriormente restaurado por doação de elétrons do eletrólito, geralmente a solução de um solvente orgânico ou um solvente líquido iônico.

Cada componente tem sua importância para na estrutura da DSSC, mas dentre eles o fotoânodo é provavelmente o principal componente para determinar a eficiência de conversão de energia. Diversos materiais para o fotoânodo têm sido testados até o momento, entre eles, o ZnO e o TiO_2 são amplamente reconhecidos e pesquisados (AHMAD; PANDEY; RAHIM,2017).

2.3 NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

O material óxido de zinco (ZnO), um dos semicondutores compostos binários do grupo II-VI e com *bandgap* direto, tem sido considerado para aplicações em células solares devido à sua estabilidade, alta condutividade, alta afinidade eletrônica e excelente mobilidade de elétrons. São semicondutores de banda larga com um *bandgap* entre 3,1 e 3,3 eV que absorvem luz apenas na região UV (WIBOWO et al.,2020).

A alta mobilidade de elétrons do ZnO (cerca de 10^{-4} a 10^{-3} cm^2 V^{-1} S^{-1}) torna este material atraente para aplicação em células solares. Esses valores são relativamente altos em comparação com os valores do TiO_2, também frequentemente usado, de $0{,}1^{-4}$ cm^2 V^{-1} s^{-1}. Além disso, o coeficiente de difusão de elétrons é de 5,2 para bulk e 1,7 x 10^{-4} cm^2 s^{-1} para o filme de ZnO nanoparticulado (NOACK; WELLER; EYCHMÜLLER,2002).

Óxido de zinco também é conhecido como um polimorfo, podendo apresentar tipos diferentes de estrutura dependendo do método de síntese. A nanomorfologia do ZnO compreende nanoesferas, nanofios, nanobastões, nanotubos, nanocristais, e nanoestruturas 3D (núcleo-casca). Esses excelentes atributos tornaram o ZnO amplamente aplicado em muitas áreas, como sensores, revestimento de superfície, cerâmica porosa, fotodetectores, nanopiezoelétricos, e supercapacito- res, além de células solares.

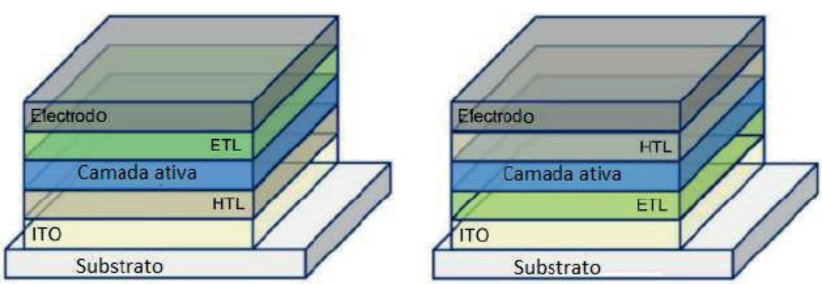
Figura 15 – Benefícios do ZnO para aplicação em células solares.



Fonte: Adaptado de (WIBOWO et al.,2020).

Existem muitos métodos disponíveis para sintetizar nanomateriais de ZnO através de diferentes rotas (biológicas / físicas / químicas), síntese verde usando micro-organismos, hidro- termal, sol-gel, eletroquímica, impressão a jato de tinta, deposição atômica de camadas e técnica de pulverização catódica.

Figura 16 – Arquiteturas para células solares de heterojunção (bulk). (a) arquitetura padrão e (b) arquitetura invertida



Fonte: Adaptado de (LUO,2020).

O óxido de zinco (ZnO) é um candidato promissor como camada de transporte de elétrons (ETL) para células solares impressas através da técnica *roll-to-roll* porque é facilmente processável em solução, não tóxico e de baixo custo. ZnO é um semicondutor do tipo n e tem sido usado como ETL em células de filme fino desde 1999. O uso de uma camada de ZnO como o ETL sobre o eletrodo ITO promoveu a invenção da arquitetura invertida para CSOs em 1999, mostrando estabilidade significativamente melhorada em comparação com a arquitetura convencional (LUO,2020).

You et al., 2015 relatou pela primeira vez o uso ZnO nanoparticulado na camada de extração de elétrons para substituir o PCBM em uma célula de perovskita, e alcançou uma melhora no desempenho de 16,1 % (YOU et al.,2016). Nas células solares de perovskita, várias nanoestruturas de ZnO, como nanobastões, matrizes de nanofios, nano-paredes e nanobastões de ZnO dopados com Al vêm sendo utilizados como camada buffer de elétrons (LUO,2020). Makenali et al., 2021, utilizou em seu estudo nanobastões de ZnO como camada ETL para fabricar células de perovskita com alta eficiência de conversão (MAKENALI et al.,2021).

Nanopartículas de ZnO também são utilizadas para compor a camada ativa de uma célula solar de terceira geração. O trabalho de Chapel et al., 2016, mostra a utilização de nanoestruturas de ZnO para compor uma blenda com o material P3HT, atuando como material aceitador de elétrons (CHAPEL et al.,2016). O trabalho de Shao et al., 2013, também demonstra a utilização de NPs de ZnO para compor a camada ativa de uma célula híbrida enquanto aceitador de elétrons (SHAO et al.,2013). Neupane et al., 2019, por sua vez, demonstra a utilização de NPs de ZnO dopadas com Fe (ferro) para deposição sobre uma célula fotovoltaica convencional de Si, obtendo um aumento de eficiência de 30 %, devido ao aumento na densidade de corrente de curto-circuito (J_{cc}) e ao aumento no fator de forma (*FF*) do dispositivo com a deposição NPs de ZnO (NEUPANE; KAPHLE; HARI,2019).

METODOLOGIA

3.1 MODELAMENTO ÓPTICO PARA NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

Para realizar o modelamento das NPs foi utilizado o Método de Elementos Finitos (FEM). Tal método é utilizado para problemas em física que são descritos por Equações Diferenciais Parciais (EDPs). Para problemas e geometrias complexos, onde EDPs não podem ser resolvidas usando métodos analíticos, uma aproximação dessas EDPs, que se baseia na discretização da região de interesse, pode ser utilizada (SADIKU,2019). Essas aproximações por discretização podem ser resolvidas com equações de modelo numérico. Consequentemente, essas soluções baseadas em equações de modelo numérico são uma aproximação das soluções das EDPs.

Os cálculos numéricos usados pelo COMSOL Multiphysics, software utilizado neste trabalho, são baseados no FEM. A análise por FEM inclui basicamente quatro etapas: (1) discretizar a região do problema em um número finito de elementos ou sub-regiões, (2) derivar as equações que governam o problema para um elemento típico, (3) junção de todos os elementos na região da solução, (4) resolver o sistema de equações obtidas.

As propriedades ópticas das NPs de ZnO foram investigadas por simulação computacio- nal, utilizando o Método de Elementos Finitos (FEM) e o Módulo de Radiofrequência (RF) do software COMSOL Multiphysics. Os espectros de seções de choque de absorção, espalhamento e extinção para NPs de ZnO foram obtidos por simulação. O modelo considera nanosferas de diferentes diâmetros colocadas no ar, ou outro meio circundante. A interação entre a nanopartí- cula e uma onda plana uniforme foi estudada e obteve-se as seções de choque de espalhamento, absorção e extinção para a nanoestrutura. A razão entre as seções de choque de espalhamento e absorção obtidas (Albedo) das NPs de ZnO foi analisada, bem como, foi também avaliada a direção de espalhamento da luz incidente.

As ondas eletromagnéticas, no domínio da frequência em ambos os módulos do *Comsol Multiphysics Wave Optics* ou *Radio Frequency* (RF) são baseadas na solução da equação de onda não homogênea.

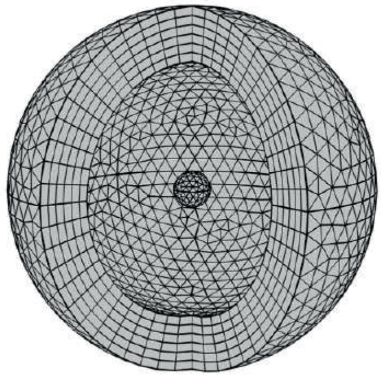
$$\vec{\nabla} \times \left[\mu_r^{-1}(\vec{\nabla} \times \vec{E})\right] - \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \left(\epsilon_r - j\frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}\right)\vec{E} = 0 \quad (3.1)$$

onde, μ_0 e ϵ_0 são respectivamente a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica no vácuo, e μ_r e ϵ_r designam respectivamente a permeabilidade relativa e a permissividade relativa dos meios materiais associados ao problema.

Um campo de fundo de amplitude arbitrária foi ajustado para 1 V m^{-1} e uma camada (PML) (*perfectly matched layer*) foi incorporada, para imitar um domínio infinito aberto e não refletivo, como mostrado na Figura 17. Seções de choque de absorção (σ_{abs}), espalhamento (σ_{sca}) e extinção (σ_{ext}), bem como campo elétrico, foram calculados para

uma determinada faixa de comprimento de onda. Análises preliminares usando a teoria de Mie foram exploradas para validar os procedimentos de simulação por FEM (BOHREN; HUFFMAN,2008).

Figura 17 – Modelo para simulação de seções de choque de espalhamento, absorção e extinção para NP.

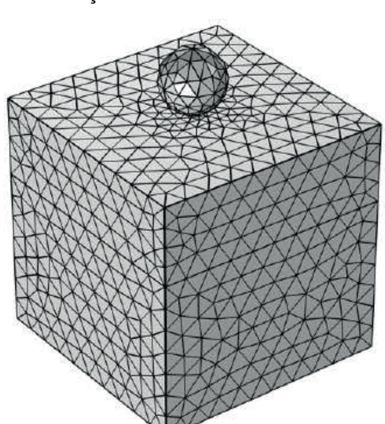


Fonte: Pertence ao autor.

3.2 MODELAMENTO ÓPTICO DE CÉLULA SOLAR COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO NO TOPO

Para avaliar o efeito das nanoesferas de ZnO na melhoria do desempenho de uma célula solar fotovoltaica, um modelo no domínio da frequência foi desenvolvido no software COMSOL Multiphysics. Uma nanoesfera de ZnO com seção transversal geométrica correspondendo a ($A_g = \pi r^2$), é colocada na superfície superior de um substrato fino de material correspondente à camada ativa da célula (Figura 18).

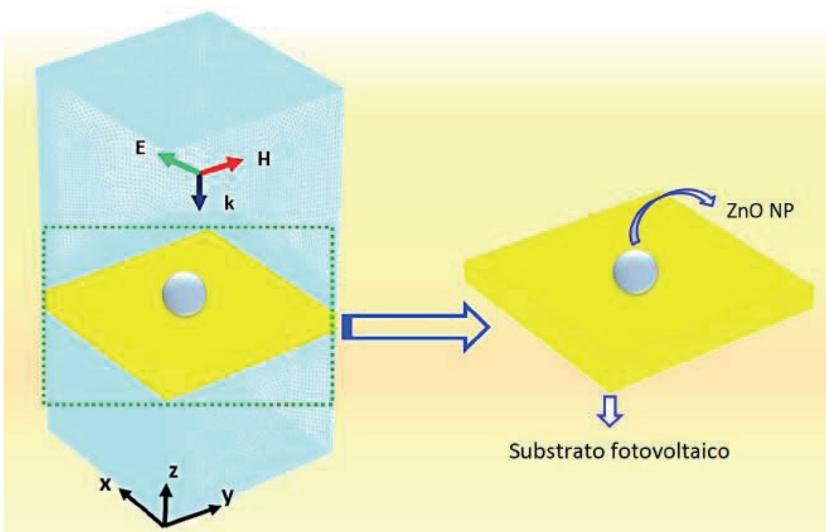
Figura 18 – Modelo para simulação de substrato fotovoltaico com NP de ZnO no topo.



Fonte: Pertence ao autor.

Diferentes áreas para a superfície do substrato foram consideradas, alterando o compri- mento do substrato (periodicidade), conforme mostrado na Figura 19. Uma onda plana polarizada linearmente incidente foi configurada para se propagar ao longo da direção Z negativa. Condições de condutor elétrico perfeito (PEC) e condutor magnético perfeito (PMC) foram aplicadas nos limites perpendiculares aos campos *E* e *H*, respectivamente, emulando uma matriz periódica infinita. A fim de obter uma solução de modelagem suave, todo o domínio com a nanoestrutura foi completamente subdividido em elementos menores (*meshed*). Valores de absorbância (*A*), reflectância (*R*) e transmitância (*T*) do filme fino fotovoltaico, com e sem NP de ZnO no topo, foram obtidos. O modelo considerou valores relatados anteriormente de índices de refração para P3HT:PCBM, ZnO (STELLING et al.,2017) e perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$) (PHILLIPS et al., 2015). Na Seção ApêndiceB, os parâmetros e cálculos utilizados na simulação estão descritos com maior detalhe.

Figura 19 – Modelo para simulação de substrato fotovoltaico com NP no topo.



Fonte: Pertence ao autor.

Para a avaliação do desempenho da plataforma fotovoltaica (nanosfera de ZnO em um substrato fotovoltaico fino), a Irradiância Espectral Absorvida (*ASI*) foi assumida como:

$$ASI = E_\lambda(\lambda).E_s(\lambda), \qquad (3.2)$$

onde $E_\lambda(\lambda)$ é a irradiância espectral solar ASTM International G173 com massa de ar 1,5, e $E_s(\lambda)$ é a absorbância do dispositivo. Além disso, a eficiência de absorção da plataforma (*AE*) é definida como (FAROOQ et al.,2020):

$$AE = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} ASId\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_\lambda d\lambda}, \quad (3.3)$$

onde os limites de integração λ_{min} e λ_{max} são considerados de acordo com o intervalo de comprimento de onda de absorção para cada material. Ao avaliar a contribuição da NP de ZnO para o desempenho da camada ativa fotovoltaica, definimos o aumento da eficiência de absorção (AE_{enh}) como sendo:

$$AE_{enh} = \frac{AE_{NP} - AE_{film}}{AE_{film}} \times 100, \quad (3.4)$$

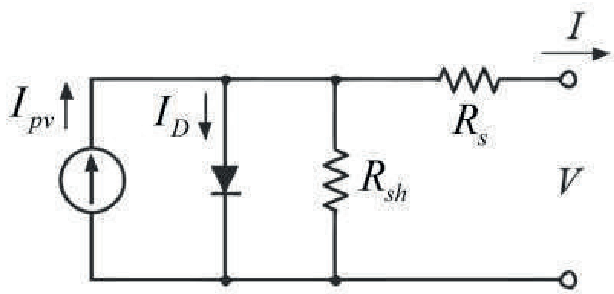
onde AE_{film} representa a eficiência de absorção do filme fotovoltaico (sem NPs), e AE_{NP} é a eficiência de absorção do dispositivo com NP na superfície.

3.3 MODELAMENTO ELÉTRICO DE CÉLULA SOLAR COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO NO TOPO

Para obtenção de um modelo elétrico que descreva o comportamento de células fotovoltaicas de terceira geração com e sem as nanoestruturas serão utilizados os softwares *COMSOL Multiphysics* e Matlab bem como a equação de Shockley para um dispositivo fotovoltaico (SHOCKLEY,1949), que também se mostra eficiente para células fotovoltaicas de terceira geração (CARDOZO et al.,2019). Os parâmetros de interesse a serem extraídos são: curvas J-V, densidade de corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto, fator de forma e demais parâmetros do circuito elétrico equivalente para o dispositivo.

Modelamentos para o dispositivo com e sem as NPs de ZnO podem ser abordados utilizando o circuito equivalente para uma célula fotovoltaica. Com a análise das curvas J-V para o dispositivo com e sem as nanoestruturas, é possível indicar quais parâmetros do circuito equivalente para uma célula fotovoltaica serão afetados com a inserção das NPs de ZnO. É sabido que uma célula fotovoltaica se comporta como uma fonte de corrente, conectada em paralelo com um diodo (CUBAS; PINDADO; MANUEL,2014). Esse modelo ideal é conectado, então, com dois resistores que representam as perdas. A Figura 20mostra o circuito equivalente do modelo.

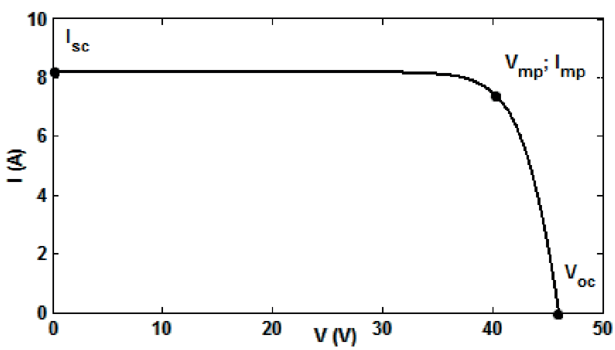
Figura 20 – Circuito equivalente para célula fotovoltaica, onde R_s é a resistência série, R_{sh} é a resistência paralelo, I_{pv} é a corrente fotogerada e I_D é a corrente do diodo.



Fonte: Adaptado de (CUBAS; PINDADO; MANUEL,2014).

A curva característica da célula fotovoltaica (Figura 21) é formada pela leitura da tensão e corrente de saída do circuito, variando-se o valor da carga conectada à sua saída.

Figura 21 – Curva característica de uma célula/módulo fotovoltaico, onde I_{sc} é a corrente de curto-circuito, I_{mp} é a corrente na máxima potência, V_{mp} é a tensão na máxima potência e V_{oc} é a tensão de circuito aberto.



Fonte: Adaptado de (CUBAS; PINDADO; MANUEL,2014).

A corrente de saída do circuito equivalente, em função dos demais parâmetros é descrita como (SHOCKLEY,1949):

$$I = I_{pv} - I_0 \left(\exp \left(\frac{V + IR_s}{\alpha V_T} \right) - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \tag{3.5}$$

A Equação 3.5 é resultado da análise nodal do circuito da Figura 20. Onde, I_{pv} é a corrente da fonte de corrente, I_0 é a corrente reversa de saturação do diodo e o termo I_0(exp(...) – 1), representa a corrente que passa pelo diodo. O último termo representa a corrente que passa pelo resistor shunt, que idealmente deve ter resistência muito alta. R_s representa a resistência série, R_{sh}, a resistência paralelo, “a” o fator de idealidade do diodo, e V_T a tensão térmica, dada por:

$$V_T = n\,\frac{k.T}{q}, \qquad (3.6)$$

onde, n é o número de células em série do módulo, k a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta e q a carga do elétron (CUBAS; PINDADO; MANUEL,2014).

Os parâmetros da curva característica variam de acordo com a irradiância e a temperatura. O aumento linear da corrente de curto-circuito em função da irradiância em células orgânicas pode ser entendido, pois, a corrente de curto-circuito é proporcional à quantidade de fótons absorvidos (CARDOZO et al.,2019). Logo uma melhora óptica, através de *light trapping* e efeito anti-reflexo, irá aumentar a corrente foto-gerada e potencialmente a densidade de corrente de curto-circuito (J_{cc}) do dispositivo.

A transmissão de corrente elétrica produzida pela célula solar envolve perdas ôhmicas. Estas perdas podem ser agrupadas e incluídas como uma resistência em série no circuito equivalente. Nota-se que a resistência série afeta a operação da célula principalmente diminuindo o fator de forma (WOLF; RAUSCHENBACH,1963;TROMHOLT et al.,2010).

A resistência em paralelo, R_{sh}, é resultado das perdas por recombinação dos portadores de carga junto à interface doador/aceitador ou durante o transporte entre os elétrodos. Isto ocorre para pequenas tensões aplicadas, quando ($V \leq V_{oc}$), o diodo não conduz. Assim, após a absorção do fóton, a densidade de corrente é determinada por R_s e R_{sh}, sendo que R_{sh} é tipicamente muito maior do que R_s. Nas condições ideais, R_{sh} deve ser a maior possível, de modo que a corrente seja transferida aos contatos, não sendo assim dissipada por perdas internas (BOUZIDI; CHEGAAR; BOUHEMADOU,2007).

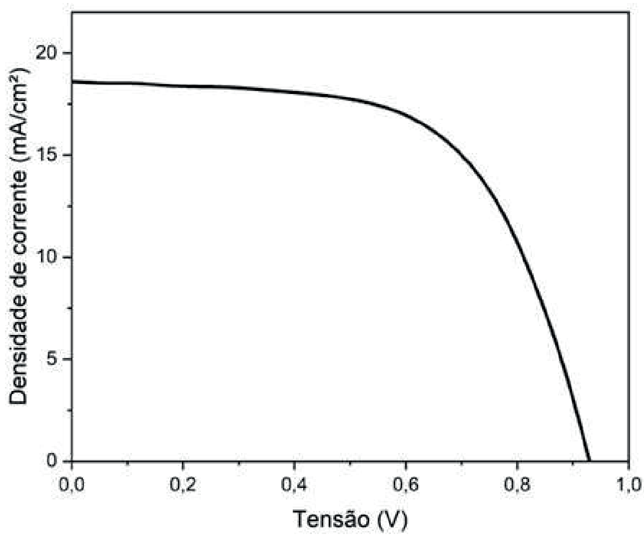
A resistência R_s representa as propriedades de transporte dos portadores (elétrons e buracos) em cada um dos seus meios específicos, que pode ser afetada pela existência de armadilhas, pela morfologia do filme ou outras barreiras. A resistência série aumenta também com o aumento da distância que os portadores têm que percorrer, ou seja, um aumento da espessura das camadas que constituem o dispositivo. A resistência série é responsável pela perda de energia em forma de calor nos contatos elétricos e no interior do dispositivo, e leva ao comportamento linear das curvas I-V, para $V >> V_{oc}$.

O valor de R_s pode ser estimado determinando a inclinação da curva quando $V = V_{oc}$. Isto se deve ao fato de que para tensões superiores a V_{oc}, a corrente que passa no diodo se torna muito maior do que a corrente que passa em R_{sh} de forma que R_s passa a dominar a forma da curva I-V (BOUZIDI; CHEGAAR; BOUHEMADOU,2007).

Sabendo-se que a curva J-V de um dispositivo pode ser considerada a curva no escuro (curva do diodo), mais uma fonte de corrente, é possível traçar uma nova curva modificando-se a intensidade da fonte de corrente. Essa hipótese é válida quando o livre caminho médio dos portadores, na região ativa, é maior que as dimensões da região (TRESS,2014). Por se tratar de uma *bulk heterojunction*, essa hipótese é válida. Aqui consideramos apenas o efeito de maior absorção do dispositivo devido à utilização das NPs a despeito de outros efeitos elétricos como *band alignment* com NPs de ZnO já relatados na literatura (LI et al.,2017).

Na Figura 22 é apresentada uma curva característica para uma célula fotovoltaica.

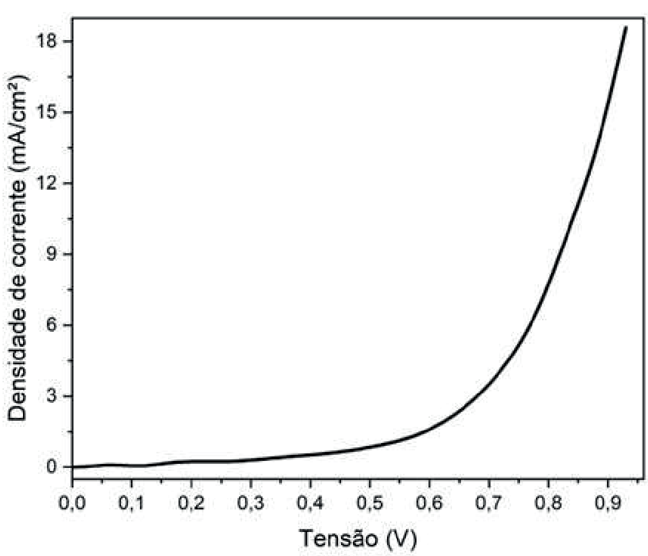
Figura 22 – Curva característica para uma célula fotovoltaica.



Fonte: Pertence ao autor.

A partir da curva característica é possível extrair a curva no escuro, tomando o valor da densidade de corrente máxima e subtraindo cada ponto de densidade de corrente do gráfico deste valor, de modo que obtêm-se a curva no escuro apresentada na Figura 23.

Figura 23 – Curva no escuro extraída de curva característica para uma célula fotovoltaica.



Fonte: Pertence ao autor.

Sabendo-se que a curva J-V pode ser considerada a curva no escuro, extraída da curva experimental do dispositivo (obtida para condições de teste padrão, nível de radiação de 1000 W/m^2 e temperatura do módulo de 25 °C e AM 1,5) sem NPs depositadas, mais uma fonte de corrente, é possível obter a curva do dispositivo com as NPs ZnO depositadas no topo modificando a intensidade da fonte de corrente (CARDOZO et al.,2022).

3.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

Existem vários métodos para produzir metais e óxidos metálicos nanoparticulados, entre eles o método sol-gel no qual a formação de materiais sólidos, como óxidos de metal, ocorre a partir de precursores moleculares dispersos em solução (DANKS; HALL; SCHNEPP,2016; SHAFEY,2020). Esses precursores em geral passarão por etapas de crescimento e ou nucleação em sítios formados pela reticulação de agentes presentes no meio reacional. A escolha dos reagentes pode ter um impacto significativo na estrutura e composição do produto sólido.

Um método sol-gel comumente utilizado é a síntese de óxido metálico nanoparticulado na presença de um gel de polímero, como os formados por etilenoglicol. As partículas obtidas apresentam grande variação de tamanho. Além disso, o etilenoglicol é obtido em geral, em fontes de gás natural e petróleo, sendo, portanto, um composto de origem fóssil e que contribui com a emissão de gases de efeito estufa (OLIVIER; PETERS,2020). A utilização de métodos e reagen- tes amigáveis do ponto de vista ambiental, para a produção de óxidos metálicos nanoparticulados, com baixa dispersão de tamanho é parte do presente trabalho.

3.4.1 Método Verdequant

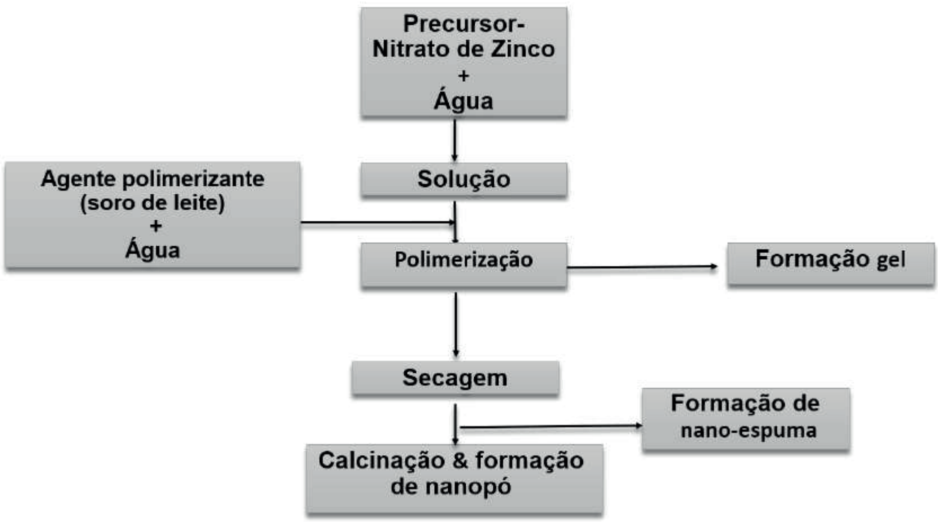
VERDEQUANT é um processo patenteado de base biológica que substitui o componente fóssil etilenoglicol (EG) por soro de leite (não fóssil), como agente reticulante no processo de síntese de NPs, utilizando menores quantidades e com boa relação de custo/ benefício, tendo se mostrado eficiente em substituição aos métodos sol-gel tradicionais de fabricação de nanopartí- culas de ZnO e TiO_2 (STINGL et al.,2021).

O método VERDEQUANT usa um sal de metal, um agente quelante de metal, uma proteína de soro de leite e um sacarídeo redutor - ou simplesmente um sal de metal, um agente quelante de metal e soro de leite - para produzir metal ou óxido de metal nanoparticulado. A NP pode ser produzida em um método sol-gel. Neste método, uma mistura desses componentes pode ser aquecida para formar um gel em um solvente. Um agente quelante é usado, na maioria das vezes ácido cítrico, para envolver cátions aquosos e aprisioná-los. A presença de proteínas de soro de leite apoia este processo e forma uma

matriz de aprisionamento junto com o agente quelante. Subsequentemente, uma matriz de polímero é formada para imobilizar os cátions quelados em um gel ou resina. Dentro do gel, o metal (óxido) nanoparticulado é formado durante o aquecimento, o que geralmente envolve a evaporação do solvente e, opcionalmente, a pirólise do gel e do agente quelante para remover a NP do referido gel.

A rota para síntese das NPs de ZnO pelo método VERDEQUANT é mostrada na Figura 24.

Figura 24 – Fluxograma para síntese de NPs de ZnO através do método VERDEQUANT.



Fonte: Pertence ao autor.

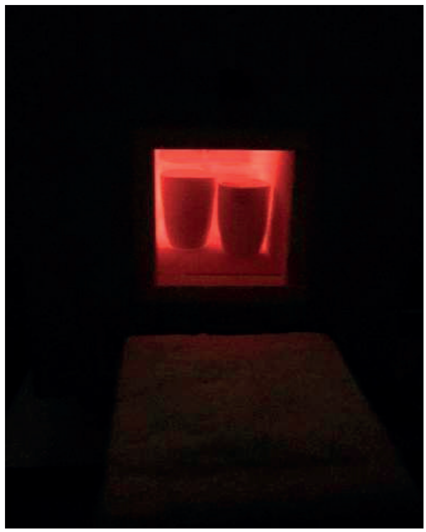
No processo de síntese a gelatinização foi obtida pela aplicação de soro de leite como agente de polimerização, resultando em uma resina estável (xerogel) que foi posteriormente calcinada a uma temperatura de 800 °C (Figura 25) para a obtenção das nanopartículas de ZnO (a variação de temperatura nesse processo irá alterar o tamanho das NPs produzidas, quanto maior a temperatura, maiores as nanoestruturas produzidas). Nitrato de zinco hexahidrato, citrato de sódio (ambos obtidos da Sigma Aldrich), soro de leite (obtido como subproduto do leite de vaca) e água ultrapura foram usados para a síntese das NPs. Esta rota de síntese elimina a necessidade de usar o etilenoglicol, que é um elemento fóssil e, portanto, reduzindo as emissões de CO_2.

Análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) foi reali- zada usando microscópio Tecnai Spirit 12 TEM para identificar a morfologia das nanopartículas de ZnO (tamanho e forma).

Para fins de caracterização, a amostra (nanopó) de ZnO foi dispersa em água deionizada usando uma versão modificada do método de Guiot e Spalla (GUIOT;

SPALLA,2013). A amostra foi sonicada utilizando sonicador Branson 450 Sonifier com uma sonda de 13 mm a 20 % da amplitude, que transferiu aproximadamente 7 kJ para a suspensão com NPs de ZnO. As análises de espectroscopia de absorbância óptica da amostra de ZnO em suspensão coloidal aquosa (0,1 mg/mL) foram realizadas com espectrômetro HR4000 UV-NIR (Ocean Optics) e uma fonte de luz halógena DT-MINI-2 Deutério Tungstênio (Ocean Optics). Difratometria de Raio X foi utilizada para determinação da estrutura cristalina das nanopartículas produzidas.

Figura 25 – Calcinação das NPs de ZnO na mufla.



Fonte: Pertence ao autor.

3.5 DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO EM SUBSTRATO

A deposição das nanopartículas de ZnO sintetizadas foi feita por dois métodos: *spin coating* e *drop cast*. A deposição foi inicialmente realizada em vidro transparente, para que se possa analisar a resposta óptica do filme com NPs de ZnO e depois em placas de vidro recobertas com óxido de índio-estanho (ITO), que é um material condutor amplamente utilizado em células solares de terceira geração como eletrodo.

Para se depositar um filme fino a partir de um nanopó de óxido de zinco, foram utilizadas diferentes formas para suspender as nanopartículas de ZnO em solvente (IPA) e também para desagregar as partículas, visto que essas tendem a se aglomerar. Para evitar a aglomeração o pH da suspensão foi elevado gotejando-se solução diluída de NaOH e utilizando-se sonicador de prova (Figura 26). Neste trabalho, foi utilizado sonicador da marca Hielscher, modelo UP50H.

Figura 26 – Sonicador de prova utilizado para evitar aglomeração na suspensão de NPs de ZnO.



Fonte: Pertence ao autor.

Uma outra forma de deposição também utilizada foi através de uma “pasta”feita com o nanopó de ZnO, Etanol, Acetil Acetona e Triton (ink utilizado para melhor formação do filme). Após o processo de deposição das NPs de ZnO nos substratos, estes foram levados ao aquecimento no processo de *annealing* a 250 °C por uma hora.

Depois da deposição do filme foi utilizado o perfilômetro, equipamento que serve para medir a espessura do filme formado e o grau de homegeneidade do filme, Figura 27. Na perfilometria o substrato com filme fino é riscado (3x) e uma ponta de prova percorre o substrato e afere a diferença entre o risco, parte baixa, e o restante do filme, parte elevada. Neste trabalho, foi utilizado perfilômetro da marca Bruker, modelo DektakXT.

Figura 27 – Perfilômetro para medir espessura de filme fino.



Fonte: Pertence ao autor.

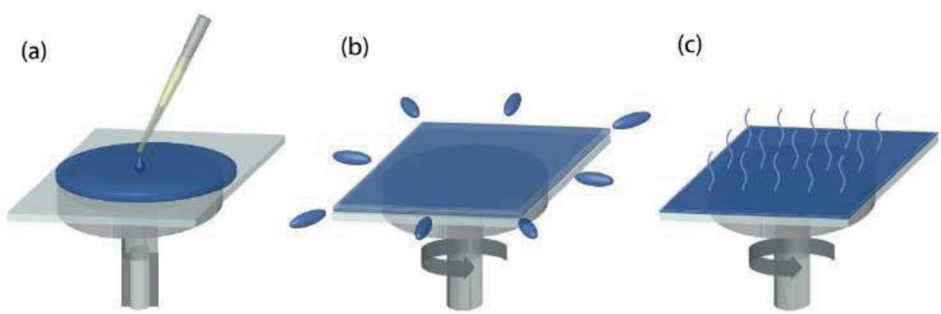
Após a deposição das NPs de ZnO sobre o vidro e vidro/ITO foram realizadas análises do substrato por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a finalidade de caracterizar a deposição do filme com as NPs sobre o ITO.

3.5.1 Spin Coating

A técnica de spin coating consiste em aplicar um filme fino sobre uma superfície, cobrindo-a com a solução desejada, e rotacionando a altas frequências. O princípio da técnica é que acima de 600 rotações por minuto, a força centrípeta combinada com a tensão superficial impulsiona o líquido a uma cobertura uniforme (OSSILA,2021).

A Figura 28demonstra as etapas envolvidas na formação de um filme sobre substrato plano, empregando o processo de spin coating. Em (a) – A solução ou dispersão a ser utilizada é depositada sobre o substrato; (b) – O substrato é rotacionado em alta velocidade e a maioria do solvente é arremessado para fora do mesmo. (c) – A corrente de ar evapora o solvente e finalmente temos o filme totalmente seco, com partículas depositadas na superfície do substrato.

Figura 28 – Funcionamento de spin coating.



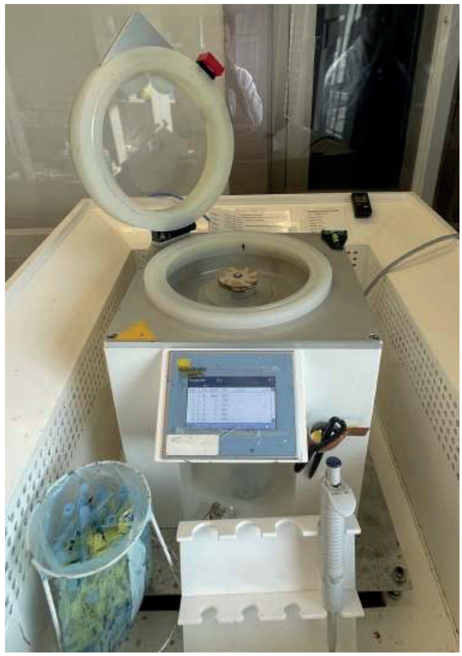
Fonte: Adaptado de (PUTZ,2020).

É importante avaliar os parâmetros desta técnica a fim de aplicá-la da melhor forma possível. A velocidade de rotação, aceleração, tempo de rotação e a viscosidade do solvente influenciam na qualidade do filme depositado. Existem dois modos de spin coating: dispersão dinâmica e dispersão estática. O primeiro método no qual o líquido será adicionado à superfície já rotacionando à velocidade desejada. O segundo método consiste em cobrir a superfície com o líquido a ser depositado, e após isto rotacionar o substrato (OSSILA,2021).

A deposição das nanopartículas de ZnO em substrato de ITO por spin coating foi realizada no Laboratório de Terras Raras (BSTR) do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE e também no Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS) na Johannes Kepler University, Austria. Para as deposições de NPs de ZnO no spin coater

foram utilizadas velocidades de rotação entre 1000 e 8000 rpm e acelerações entre 500 e 4000 rpm/s^2. O equipamento spin coater utilizado foi do modelo LabSpin do fabricante SUSS Microtec que pode ser visto na Figura 29.

Figura 29 – Equipamento spin coater utilizado para realizar deposições.



Fonte: Pertence ao autor.

3.5.2 Drop Cast

A técnica de drop casting é o método mais simples para a fabricação de filmes finos ou depósitos finos em geral. Consiste na deposição de uma gota de solução em um substrato. Depois o solvente deverá evaporar em um ambiente controlado deixando o soluto no substrato. Uma dificuldade do método é o fato de produzir intrinsecamente filmes finos não homogêneos uma vez que o soluto tende a se acumular nos limites da gota devido ao efeito de *coffe-ring* (efeito onde a amostra se concentra nas bordas). No entanto, o drop casting é muito útil para quando a homogeneidade de depósito fino não é necessária (CAVALLINI,2012). Por outro lado, esse efeito de borda pode ser contornado de modo a obter uma deposição homogênea.

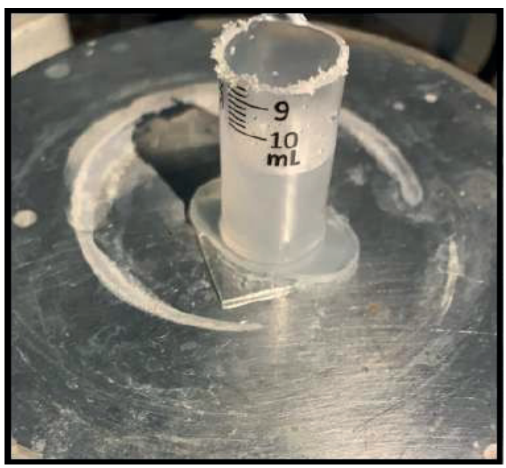
Figura 30 – Deposição de filme fino por drop cast.



Fonte: Adaptado de (OSSILA,2021).

Para evitar o efeito *coffe-ring*, pode-se utilizar uma estrutura cilíndrica que permite aplicar um volume definido em uma área delimitada, após isso utiliza-se aquecimento até a evaporação completa do solvente, como mostrado na Figura 31.

Figura 31 – Processo de deposição da suspensão com NPs de ZnO sobre substrato de ITO.



Fonte: Pertence ao autor.

Através do método de drop casting, se pode calcular o número de NPs que foram depositadas em determinada superfície. Sabendo-se o tamanho das NPs, calculamos o volume de cada NP, tendo a densidade volumétrica para as NPs de ZnO podemos calcular o peso para cada NP, e dividindo-se a quantidade utilizada em mg, uma vez que sabemos a concentração da suspensão utilizada, pelo peso de cada NP, é possível então obter quantas NPs foram depositadas no substrato. Através desse método é também possível estimar quantas camadas de NPs estão depositadas no substrato, correlacionando o número de NPs depositadas e a área de superfície do substrato.

3.6 FABRICAÇÃO DE CÉLULA SOLAR ORGÂNICA E CÉLULA SOLAR DE PEROVS- KITA

3.6.1 Célula de Perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$)

Células solares de perovskita com arquitetura invertida foram fabricadas no Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS) na Johannes Kepler University, Austria. O primeiro passo, para a fabricação do dispositivo, é cortar uma placa de vidro/ITO em uma placa retangular onde um lado terá 2,5 cm ou 1 polegada. O equipamento utilizado para cortar a placa de vidro/ITO é mostrado na Figura 32.

Figura 32 – Instrumento para cortar placas de ITO/Vidro.

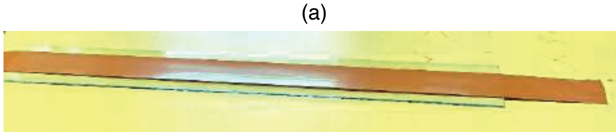


Fonte: Pertence ao autor.

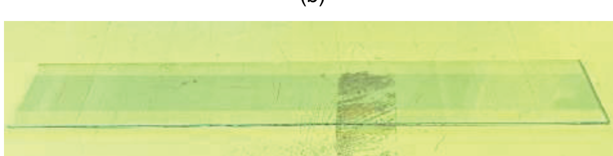
Após cortar a placas de vidro/ITO, é iniciado o processo de *patterning*. Nesse processo utiliza-se uma fita (*tape*) para tampar a parte do substrato onde o ITO permanecerá. Onde não há fita o ITO será removido através de limpeza com HCl, Figura 33a. Depois de remover o ácido, a placa será então lavada com água Figura 33b.

Figura 33 – Processo de *patterning* com fita (a) Após o processo de *patterning* (b).

(a)



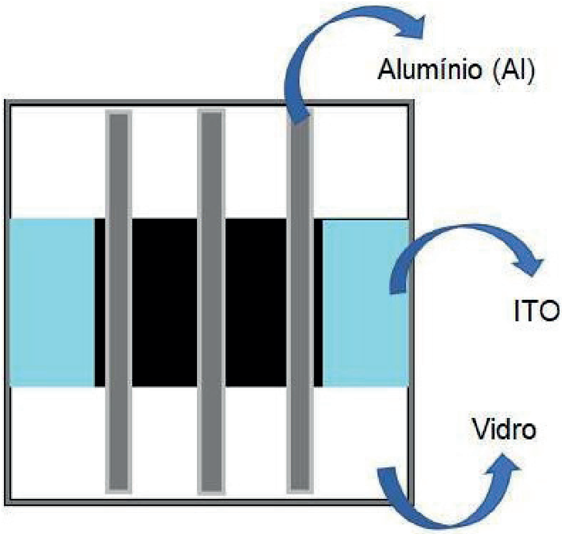
(b)



Source: Pertence ao autor.

O processo de *patterning* é importante para que se possa realizar os contatos elétricos na célula, como mostrado na Figura 34, sem que haja contatos entre os 2 eletrodos ITO e Al (eletrodo de cima), gerando assim um curto-circuito.

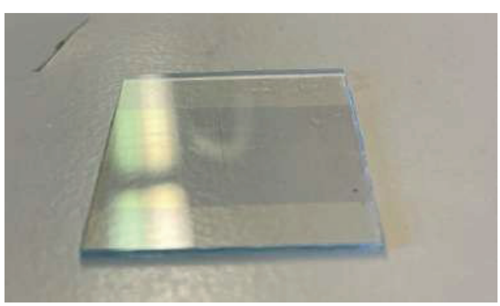
Figura 34 – Diagrama dos eletrodos após *patterning*.



Fonte: Pertence ao autor.

Após o processo de *patterning*, inicia-se o processo de *pre-cleaning*, ou limpeza prévia, onde a placa será limpa com acetona e depois com isopropanol para se retirar as partículas remanescentes da fita utilizada no processo de *patterning*. Após a limpeza (remoção do ITO) com ácido clorídrico a placa de vidro/ITO é então cortada para que se obtenham substratos de 2,5 x 2,5 cm, como mostrado na Figura 35.

Figura 35 – Substrato de vidro/ITO onde serão depositadas as camadas da célula.



Fonte: Pertence ao autor.

Como se pode observar na Figura 35, o ITO permanece apenas na região onde estava a fita, na região onde não havia fita, agora temos apenas o vidro. Após o processo de *pre-cleaning*, e com as placas já no formato 2,5 x 2,5 cm, inicia-se o processo de cleaning que será feito no sonicador.

O processo de *cleaning* (limpeza), deve ser feito em sonicador de banho e utiliza 3 dife- rentes solventes: solução de detergente com água por 20 min, acetona por 20 min e isopropanol por 20 min.

Após o processo de *cleaning* as placas serão secadas com uma pistola de Nitrogênio pressurizado. Depois desse procedimento, é depositada a primeira camada através de spin coating. Deposita-se uma solução de 500 uL de PEDOT:PSS previamente filtrada com filtro de *mesh* = 450 nm. Essa deposição é feita com velocidade de rotação de 1250 rpm por 45 segundos, onde espera-se a formação de uma camada de 60 nm. Após a deposição a placa é colocada em uma chapa térmica a 122 °C para secagem, que ocorrerá em poucos segundos. Depois disso, limpa-se as bordas com papel (ou cotonete) e água, para que reste na lateral o contato com o ITO, ver Figura 34.

Após a deposição da camada de PEDOT:PSS, a superfície será lavada com 400 uL de Isopropanol no spin coater para remover o surfactante. Nesse processo (2 *steps*) é usado 2000 rpm por 2 seg e depois 4000 rpm por 10 seg. Depois da limpeza com Isopropanol a placa é colocada no *anealing* por 15 min a 122 °C. Após o *anealing*, é depositado 100 uL de $MaPbI_3$ filtrado (*mesh* = 450 nm) com 1250 rpm por 17 seg. Após isso, limpa-se novamente as bordas para deixar na parte lateral o contato com o ITO. Depois de limpar as laterais, a placa irá para o *anealing* por 30 min a 110 °C. Após a deposição da camada de $MaPbI_3$, é depositado 150 uL de PCBM por spin coating (2 *steps*), o primeiro com 1250 rpm por 16 seg e o segundo com 2000 rpm por 15 seg. Após a camada de PCBM, é depositado o TiO_2 com deposição de 150 uL em 5000 rpm por 30 seg. Após a deposição, limpa-se as bordas novamente.

O último passo é a vaporização de Alumínio (Figura 36) que servirá como cátodo, recebendo os elétrons livres gerados no processo de conversão fotovoltaica. A vaporização será feita em uma *glove box*, com uso de mascaras que servirão para depositar a “grade” de Alumínio na célula.

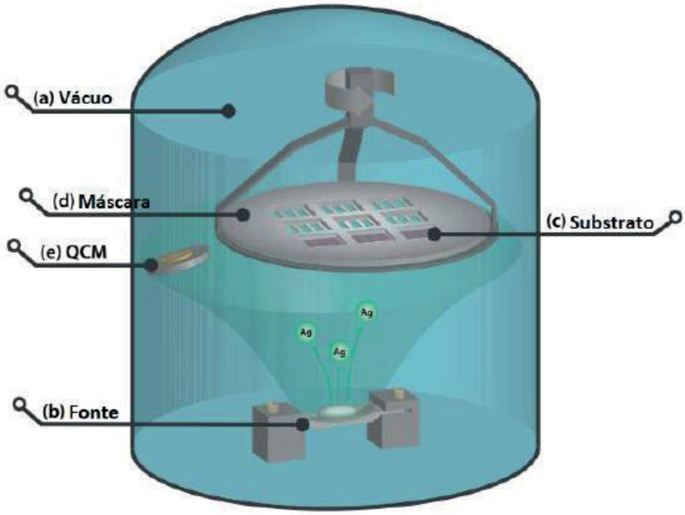
Figura 36 – Processo de vaporização de alumínio como eletrodo em célula solar realizado em *glove box*.



Fonte: Pertence ao autor.

A deposição física de vapor ou evaporação térmica é um método estabelecido para depositar camadas de metal e óxido de metal em um substrato (PUTZ,2020). A Figura 37mostra uma representação esquemática de uma configuração de deposição a vácuo. No processo de deposição operado em alto vácuo, ($p < 10^{-5}$ mbar = 10^{-3} Pa), a substância a ser evaporada é aquecida até a temperatura de ebulição ou temperatura de sublimação em um recipiente adequado (cadinho de cerâmica ou barco de tungstênio). O vapor do material condensado no substrato finalmente forma uma camada extremamente homogênea, que pode variar de uma espessura de um átomo até milímetros. Usualmente uma máscara de sombra rotativa é usada para padronizar o revestimento do material no substrato. Medições com microbalança de cristal de quartzo (QCM) ou densidade óptica (OD) são utilizadas para monitorar a espessura e homogeneidade durante o processo de deposição de vapor.

Figura 37 – Representação esquemática do método de deposição a vácuo. (a) Alta pressão de vácuo ($p < 10^{-5}$ mbar = 10^{-3} Pa). (b) Fonte de material no barco de tungstênio. (c) Substrato. (d) Máscara de evaporação. (e) Microbalança de cristal de quartzo (QCM).



Fonte: Adaptado de (PUTZ,2020).

3.6.2 Célula Solar Orgânica (P3HT:PCBM)

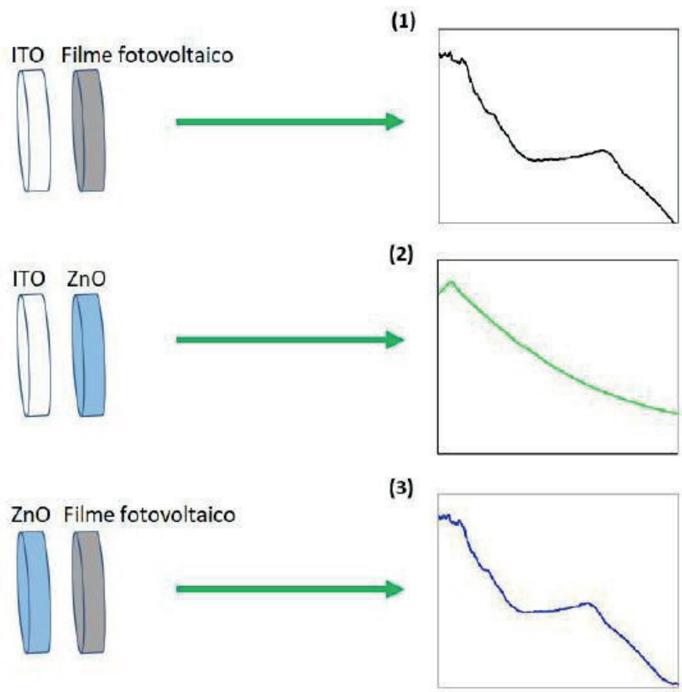
Para a preparação dos dispositivo orgânico, os substratos de ITO passam primeiramente pelo processo de *patterning*, já descrito na seção anterior e posteriormente pelo processo de limpeza em sônicador de bancada por 15 minutos em acetona, depois por 15 minutos em álcool isopropílico (IPA) e depois por 15 minutos em água destilada, nessa ordem. Uma solução PE- DOT:PSS filtrada através de um filtro de celulose de 0,45 um foi depositada por spin coating em substratos de ITO com rotação de 4000 rpm por 60 segundos. Em seguida, os filmes PE- DOT:PSS foram aquecidos a 120 °C por 30 min. A preparação da mistura (*blend*) P3HT:PCBM foi realizada em atmosfera ambiente. Primeiramente, 20 mg/ml de P3HT e 20 mg/ml PCBM em solução de Diclorobenzeno foram agitados no agitador magnético a 40 °C durante uma noite e depois resfriados à temperatura ambiente.

A camada ativa do dispositivo (P3HT:PCBM) possui uma proporção de massa de 1:1 de P3HT e PCBM que foram cobertos por spin coating sobre filmes de PEDOT:PSS depositados a 1500 rpm por 60 segundos e aquecidos a 120 °C por 30 min em atmosfera ambiente. Por último, uma camada de 30 nm de Cálcio (Ca) e uma camada de 70 nm de Alumínio (Al) foram evaporados termicamente na camada ativa, utilizando o mesmo processo de vaporização demonstrado na Figura 36em *glove box*, a um vácuo de 1×10^{-7} mbar.

3.7 AVALIAÇÃO DE GANHO ÓPTICO NO SUBSTRATO FOTOVOLTAICO

Para avaliar o ganho óptico que um filme, depositado por spin coating, poderia promover em um filme fino de material fotovoltaico como perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$) e material orgânico (P3HT:PCBM) foi utilizada a configuração experimental, demonstrada na Figura 38. Onde será medido a absorbância do filme fotovoltaico (1) (o espectrômetro fornece a transmitância, que pode facilmente ser convertida em absorbância), depois mede-se a absorbância do filme de ZnO em outro substrato (2), por fim mede-se a absorbância de ambos os filmes juntos (3) e depois subtrai-se deste sinal de absorbância o sinal obtido para o filme de ZnO ((3) - (2)), de modo que a absorbâcia restante ocorre no filme fotovoltaico. As medidas foram realizadas em espectrômetro PerkinElmer LAMBDA 1050+ UV/Vis/NIR, disponível no laboratório do LIOS/JKU.

Figura 38 – Configuração para medir ganho óptico em filme fino fotovoltaico, devido à introdu- ção de filme de ZnO.

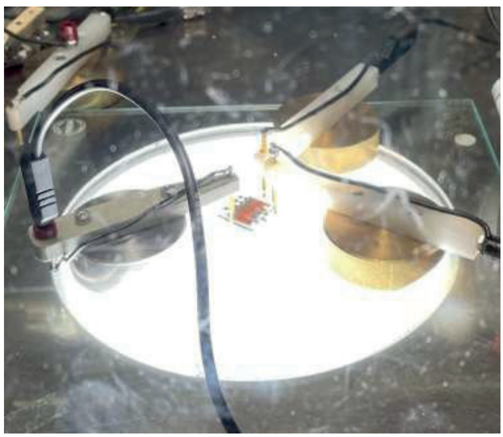


Fonte: Pertence ao autor

3.8 AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE CÉLULA SOLAR COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

A avaliação experimental de células de terceira geração com e sem as NPs de óxido de zinco depositadas em sua superfície foram realizadas com simulador solar no Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS) na Johannes Kepler University, Áustria. A avaliação foi feita com simulador solar Keithley 2400 SMU dentro de *glovebox*, como mostrado na Figura 39.

Figura 39 – Processo caracterização elétrica do dispositivo fotovoltaico com simulador solar realizado em *glove box*.



Fonte: Pertence ao autor.

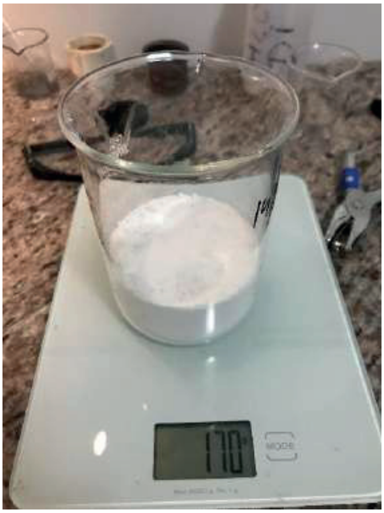
Para poder depositar as NPs de oxido de zinco na superfície do dispositivo, primeiramente o dispositivo foi encapsulado, utilizando-se resina epoxi, com uma placa de vidro em seu lado posterior, para poder ser colocado novamente no *spin coater*, onde, em seguida, suspensão com as NPs de ZnO foi depositadas na superfície do dispositivo. Os dispositivos foram caracterizados com simulador solar após o processo de encapsulamento e também após a deposição das NPs de ZnO no topo, ver Seção 4.5. A avaliação do dispositivo com e sem as nanoestruturas depositadas na superfície foi feita através de curvas de densidade de corrente *vs* voltagem, das quais os demais parâmetros como V_{oc}, J_{cc} e *FF* foram extraídos.

RESULTADOS

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NPS DE ÓXIDO DE ZINCO

A Figura 40mostra o aspecto final (pó branco) para as nanopartículas de óxido de zinco produzidas através do método VERDEQUANT.

Figura 40 – Nanopartículas de ZnO sintetizadas a partir de método VERDEQUANT.



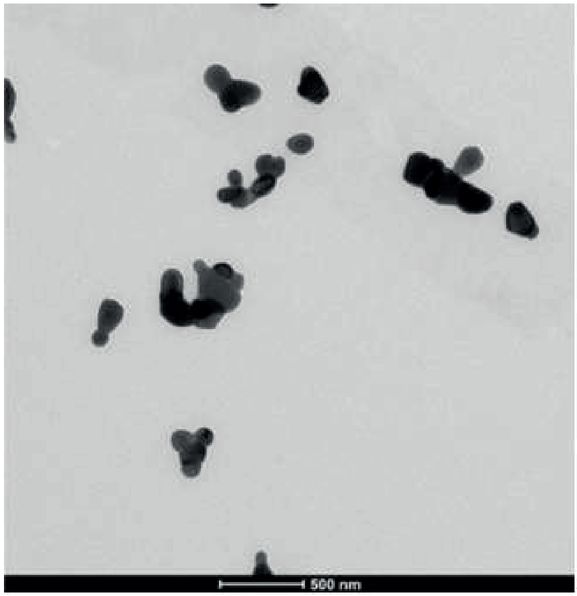
Fonte: Pertence ao autor.

Análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) foi realizada, a imagem das NPs pode ser vista na Figura 41. A avaliação geométrica (tamanho e forma) foi realizada em 241 nanopartículas de 20 imagens TEM. Os resultados indicam a formação de nanopartículas esféricas com diâmetro de Feret de 163 nm, ligeiramente alongadas com uma razão de aspecto média de 1,25. Um diâmetro mínimo de Feret de 125 nm foi identificado, conforme resumido na Tabela 2.

Tabela 1 – O diâmetro de Feret, o diâmetro mínimo de Feret e a razão de aspecto das NPs de ZnO sintetizadas.

Diâmetro mínimo de Feret (nm)		Diâmetro de Feret (nm)		Razão de aspecto	
Média	Desv. pad.	Média	Desv. pad.	Média	Desv. pad.
1225	51	163	71	1,25	0,23

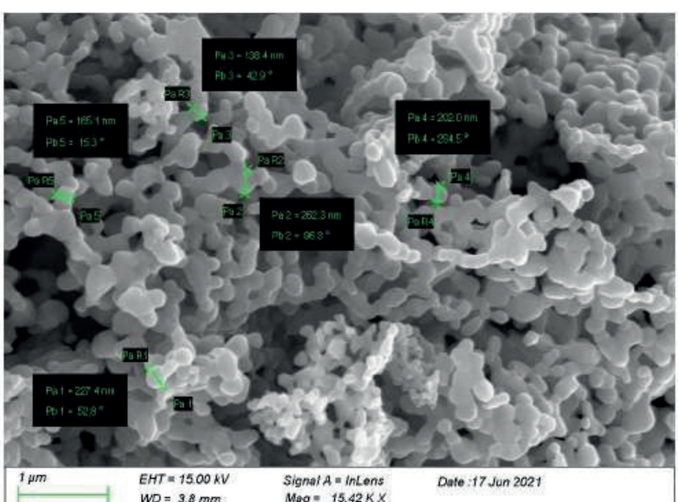
Figura 41 – Imagem por microscopia eletrônica de transmissão das NPs de ZnO produzidas.



Fonte: Pertence ao autor.

A Figura 42 mostra análise feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as nanoestruturas de ZnO produzidas pelo método VERDEQUANT. As nanopartículas aparecem aglomeradas devido à metalização realizada no processo de análise por MEV. O tamanho médio para as NPs apresentado na análise por MEV é compatível com o tamanho apresentado na análise por TEM.

Figura 42 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para NPs de ZnO metaliza- das.



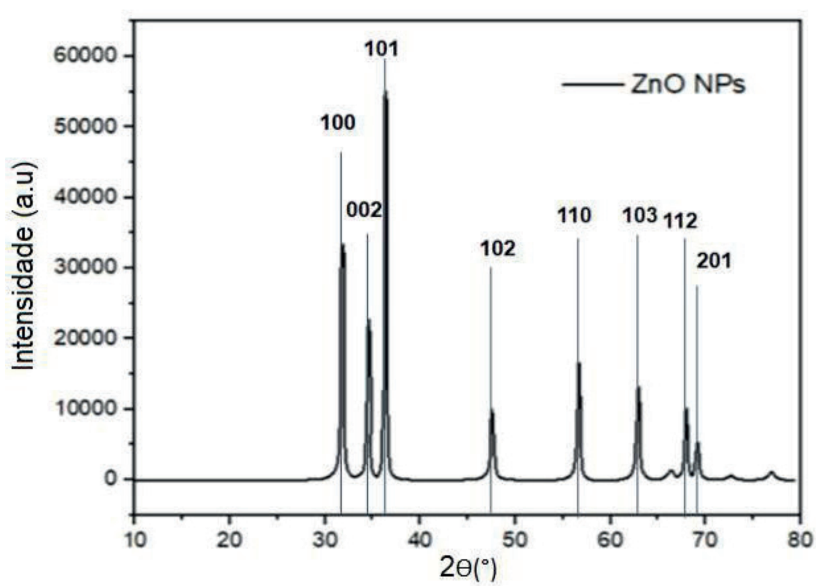
Fonte: Pertence ao autor.

A estrutura cristalina das nanopartículas de ZnO foi analisada experimentalmente pelo método de difração de raios X (Figura 43). Picos de difração de raios X em ângulos (2 θ) de 31,78°; 33,9°; 36,8°; 47,63°; 56,67°; 62,94°; 67,98°e 69,1° podem ser indexados aos [100], [002], [101], [102], [110], [103], [200], [112], [201] planos cristalinos da estrutura hexagonal de óxido de zinco wurtzita (ZAK et al.,2011) e nenhum outro pico característico foi observado além dos de ZnO. O tamanho médio do cristal (D) das nanopartículas de ZnO é em torno de 163 nm, obtido através da equação de Scherrer, dada por (FAROOQI; SRIVASTAVA,2016):

$$D = \frac{k_f \lambda}{\beta cos\theta} \qquad (4.1)$$

onde, k_f é um fator de forma adimensional, com um valor próximo à unidade (0,91 para maioria dos casos), também conhecido como fator de Scherrer, λ o comprimento de onda de Raio X (CuK_α = 1.5406 Å = 0.15406 nm), β é a largura na metade da intensidade máxima (FWHM) em radianos e θ é o ângulo de difração.

Figura 43 – Espectro de DRX para nanoestruturas de ZnO produzidas.



Fonte: Pertence ao autor.

A fotoluminescencia das NPs de ZnO produzidas foi avaliada e está apresentada no Apendice A. Também no Apendice A é registrada a produção e caracterização de nanoestruturas de ZnO dopadas.

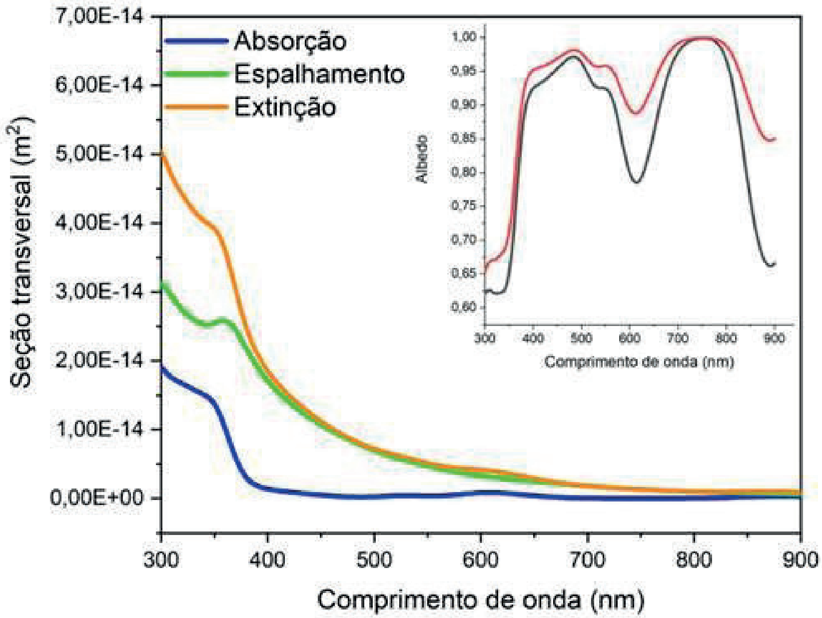
4.2 MODELAMENTO ÓPTICO

4.2.1 Nanopartícula de Óxido de Zinco

Os valores das seções transversais ópticas de nanoesferas de ZnO de 160 nm de diâmetro foram avaliados por simulações computacionais. A Figura 44mostra os espectros teóricos obtidos de seção de choque de absorção, espalhamento e extinção das NPs de ZnO, com o ar como meio circundante. Os valores elevados para a seção de espalhamento (σ_{sca}) obtidos indicam que a interação luz-NP é dominada pelo espalhamento para comprimentos de onda maiores que 400 nm. Na faixa do visível, o processo de absorção não é considerado relevante para a interação ZnO NP-luz. Na região espectral do ultravioleta (energia do fóton maior que o *bandgap* do ZnO), σ_{sca} e σ_{abs} apresentam valores de magnitude semelhante. Além disso, um pico em 370 nm é observado no espectro de extinção, uma característica típica das nanoesferas de ZnO (LAMASTRA et al.,2018). Para NPs maiores, a contribuição do processo de espalhamento torna- se ainda mais pronunciada. O inset da Figura 44mostra o Albedo de NPs de ZnO com diâmetros de 160 nm e 240 nm. Na faixa espectral do visível (de 400nm a 800 nm), os valores médios de Albedo são 0,88 e 0,92 para as NPs de ZnO de 160 nm e 240 nm de diâmetro, respectivamente, denotando que as partículas são espalhadoras de alta eficiência. Na faixa espectral do UV, o valor médio do Albedo é menor para as partículas menores, o que indica que a NP de 160 nm é mais eficiente na absorção de fótons de alta energia do que as nanoestruturas de ZnO de 240 nm.

Portanto, nanopartículas de ZnO com absorção de UV eficiente podem ser exploradas protegendo a camada ativa da célula fotovoltaica, melhorando o tempo de vida e a eficiência do dispositivo pelo processo de *downconversion* (ZNAJDEK et al.,2017).

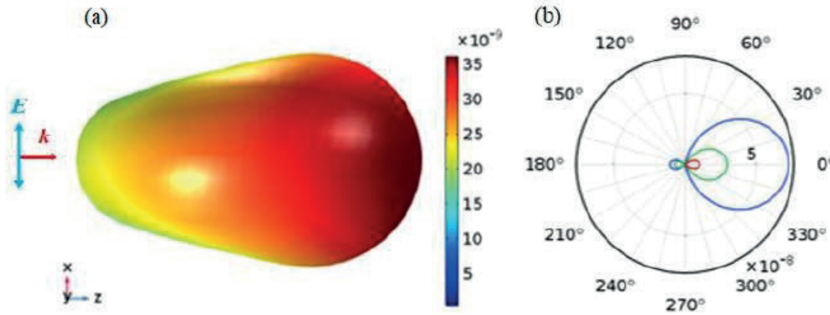
Figura 44 – Seções de absorção, espalhamento e extinção para NP de ZnO de 160 nm. Inset: Albedo para NP de ZnO de 160 nm (preto) e 240 nm (vermelho).



Fonte: Pertence ao autor.

A direcionalidade da luz espalhada por nanopartículas de ZnO de 160 nm também foi avaliada. A Figura 45(a) mostra a distribuição de campo distante 3D (V / m) para luz de 500 nm espalhada por partículas de ZnO de 160 nm, indicando que o espalhamento ocorre predo- minantemente na direção frontal (*forward*). Além disso, a Figura 45(b) representa os padrões de espalhamento de campo distante polar de uma partícula de ZnO de 160 nm para diferentes comprimentos de onda (400 nm, 500 nm e 600 nm). Como esperado, para comprimentos de onda mais curtos (400 nm - curva azul) o espalhamento frontal é mais pronunciado. Para dispositivos fotovoltaicos com NPs depositadas em sua superfície, a predominância de espalhamento frontal pela NP pode induzir um melhor acoplamento da luz ao dispositivo, tendo como consequência uma diminuição na reflectância da célula.

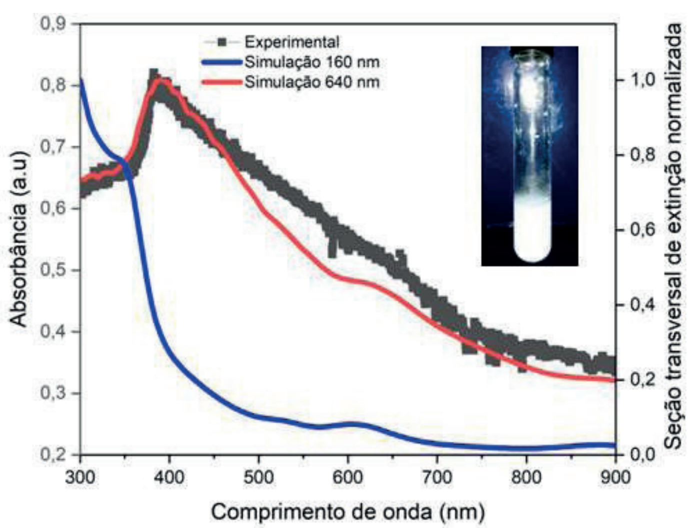
Figura 45 – Diagrama de campo distante de espalhamento 3D para λ = 500 nm, e (b) diagrama de campo distante polar para λ = 400 nm (azul), 500 nm (verde), 600 nm (vermelho), considerando nanopartículas de ZnO com diâmetro de 160 nm.



Fonte: Pertence ao autor.

Para a avaliação das propriedades ópticas das NPs de ZnO, as nanoestruturas sintetizadas foram suspensas em água deionizada. O inset da Figura 46mostra a amostra de ZnO coloidal preparada (0,1 mg / mL). O espectro de extinção medido do coloide é mostrado na Figura 46(curva preta). Para comparação, os espectros de seção transversal de extinção normalizada simulada de NPs de ZnO com diâmetro de 160 e 640 nm, em água, também são apresentados na Figura 46. O espectro de extinção das NPs muda com o aumento do tamanho da partícula. Os resultados experimentais e teóricos mostram uma correlação muito boa considerando partículas de diâmetro 640 nm, sugerindo que as NPs de ZnO estavam aglomeradas na amostra coloidal.

Figura 46 – Espectro de absorbância experimental de amostra coloidal de ZnO e seção transversal de extinção normalizada simulada para ZnO NP, com diâmetro de 160 nm e 640 nm, utilizando água como meio circundante. Inset: Suspensão aquosa com NPs de ZnO.



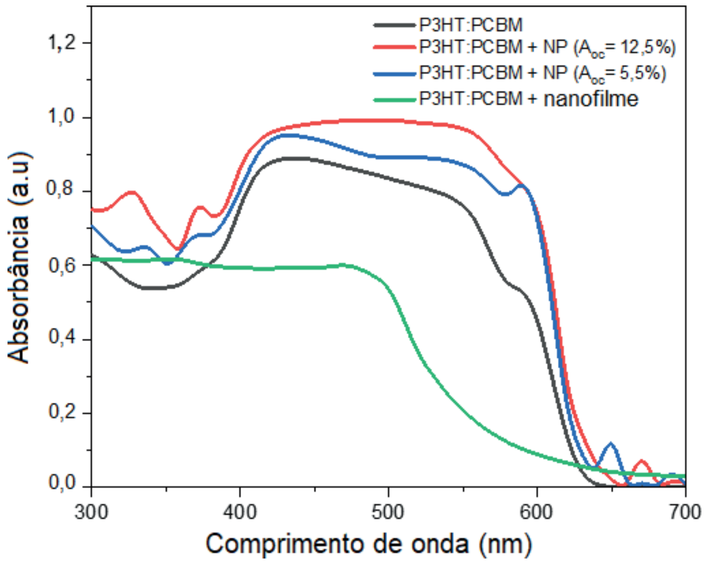
Fonte: Pertence ao autor.

4.2.2 Célula Orgânica com NP de ZnO no Topo

Diversas técnicas, como *Low Energy Cluster Beam Deposition* (LECBD) e *spin coating*, podem ser exploradas para depositar nanopartículas na superfície de camadas ativas de uma célula fotovoltaica (FUCHS et al.,1993;SHARMA et al.,2006). Assim, as nanopartículas podem ser dispersas de forma não uniforme em uma célula solar, cobrindo a superfície do dispositivo. Aqui foi considerado uma NP de ZnO (160 nm) na superfície de um filme orgânico de P3HT:PCBM com 200 nm de espessura. Como em um processo de fabricação em larga escala não é possível estabelecer um controle da distância entre as partículas, nossa análise leva em consideração a área de superfície ocupada pela NP de ZnO no substrato orgânico.

No modelo utilizado nas simulações (Figura 19), a área de ocupação da NP (A_{oc}) é definida como a razão percentual entre A_g e A_{surf} , onde A_g representa a seção transversal geométrica da NP e A_{surf} representa a área da camada ativa (substrato). Os espectros de absorbância do filme P3HT:PCBM, com e sem NPs de ZnO depositadas na superfície fotovoltaica (A_{oc} = 12,5 % e A_{oc} = 5,5 %), são mostrados na Figura 47. A absorção óptica do sistema é fortemente aumentada pela presença da NP de ZnO na camada ativa. Na região entre 300 e 400 nm, NPs de ZnO são altamente absorventes. Na região visível, a NP espalha a luz de forma eficiente em direção à camada ativa e, portanto, aumenta a absorção do dispositivo. Em particular, quando temos 5,5 % da superfície fotovoltaica coberta por NP, observa-se um aumento de 10 % da absorbância do dispositivo, em 530 nm. Além disso, para A_{oc} = 12,5 % o aumento de absorção, em 530 nm, chega a 22,5 %. A absorção do dispositivo deve aumentar a conversão de luz em portadores de carga e, consequentemente, aumentar a densidade de corrente do dispositivo (J_{cc}). A Figura 47 também mostra comparação com uma camada de ZnO de 160 nm de espessura depositada no topo da camada ativa orgânica, reduzindo significativamente o desempenho de absorção de luz do dispositivo, aumentando a reflexão de luz devido à interferência construtiva (FOWLES,1989).

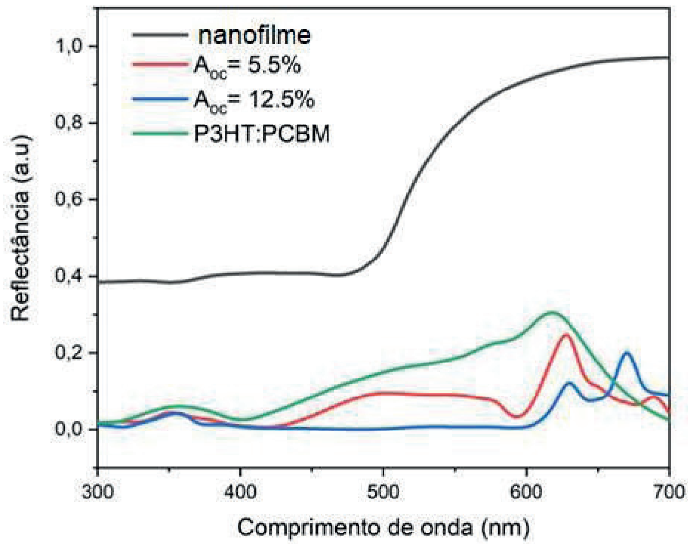
Figura 47 – Espectros de absorbância para CSO, com e sem nanoestruturas de ZnO (nanoesferas e nanofilme) na superfície da camada ativa do dispositivo.



Fonte: Pertence ao autor.

O espectro de reflectância do dispositivo com e sem nanoestrutura de ZnO (nanopartículas ou nanofilme) é mostrado na Figura 48. O uso de nanoesferas de ZnO na superfície da camada ativa reduz significativamente a reflectância do dispositivo. Em particular, para λ = 530 nm, a deposição de nanopartículas de ZnO com A_{oc} = 12,5 % pode reduzir a reflectância do dispositivo em aproximadamente 95 %. Além disso, a Figura 48também mostra que o uso de uma camada de ZnO de 160 nm de espessura leva a um aumento da reflectância do dispositivo. O efeito anti-reflexo observado com o uso de nanopartículas origina-se da interferência destrutiva entre a onda refletida do substrato e a radiação espalhada pelas NPs de ZnO (BARYSHNIKOVA et al., 2016; SHANMUGAM et al.,2020).

Figura 48 – Espectros de refletância para CSO, com e sem nanoestruturas de ZnO (nanoesferas e nanofilme) na superfície da camada ativa do dispositivo.

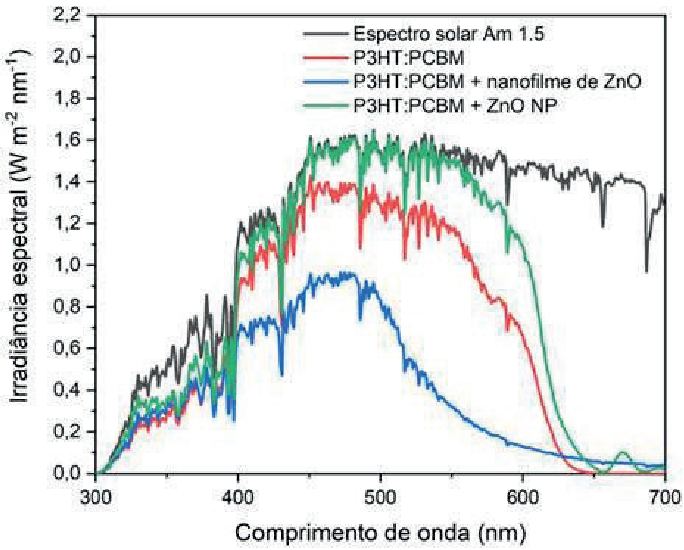


Fonte: Pertence ao autor.

Para a avaliação da interação luz-CSO nanoestruturada, um fator de transmitância (T_f) é definido para quantificar quanto da radiação incidente, que não foi refletida, foi transmitida através do dispositivo. O fator de transmitância é dado por $T_f = T/(1 - R)$, onde T representa a transmitância e R refletância. Desta forma, a transmitância do dispositivo é normalizada, enquanto a contribuição da reflexão é excluída. Ao adicionar NPs de ZnO na superfície da camada ativa do dispositivo, foi observada uma diminuição no fator de transmitância. Considerando A_{oc} = 12,5 % e λ = 530 nm, o fator de transmitância diminuiu de 3,5 % para 1 %. Para λ = 570 nm, T_f foi reduzido de 21 % para 8,8 % e para λ = 600 nm, diminuiu de 40 % para 25 %. A diminuição nos valores do fator de transmitância indica um aumento na absorbância, resultante do processo de *light-trapping* (aumento no *light pathway*).

A Figura 49 mostra a irradiância espectral do sol e a irradiância espectral absorvida (ASI) (Equação 3.2) do dispositivo com e sem nanoestruturas em sua superfície. Depositando-se NPs de 160 nm na camada ativa da CSO (A_{oc} = 12,5 %), um notável aumento da ASI é observado para quase toda a região do espectro visível, sem absorção de luz significativa nas NPs de ZnO (ver Figura 44). Além disso, a eficiência de absorção do dispositivo (Equação 3.3) é melhorada em 26 %, para 12,5 % de cobertura da área de superfície ativa com NPs de ZnO (realizando a integração para AE de 400 nm a 700 nm). Alternativamente, um aumento no AE do dispositivo também pode ser obtido aumentando a espessura do filme P3HT:PCBM. No entanto, isso pode levar a um aumento indesejado na recombinação de portadores (SHAH et al.,2017). A Figura 49 também mostra a Irradiância Espectral Absorvida para a CSO com uma camada de revestimento (nanofilme) de ZnO de 160 nm de espessura, indicando uma diminuição do desempenho do dispositivo.

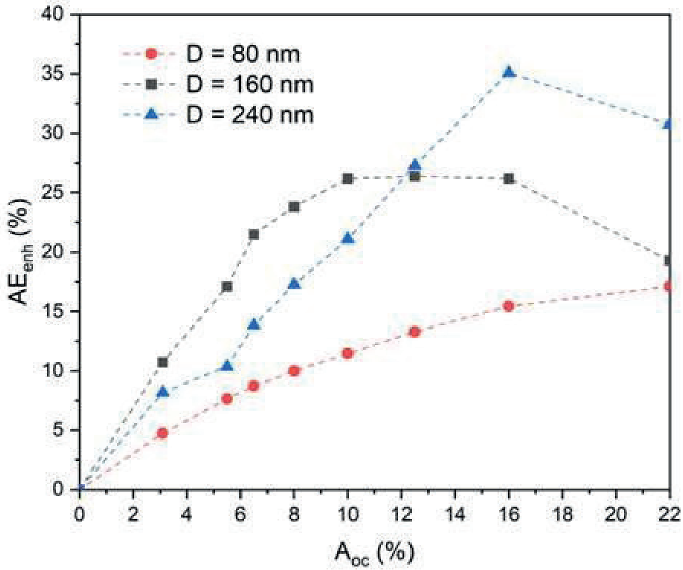
Figura 49 – Absorção espectral para dispositivo com NPs de ZnO no topo (verde), com um nanofilme de ZnO (azul) e dispositivo padrão (vermelho).



Fonte: Pertence ao autor.

Na avaliação da contribuição da deposição de nanopartículas sobre a camada ativa da CSO, a área coberta por NPs de ZnO é um parâmetro importante a ser considerado. A Figura 50 mostra o comportamento do aumento da eficiência de absorção considerando diferentes valores de área coberta por NPs de ZnO de 160 nm. Nesse caso, o valor AE_{enh} sobe aumentando-se A_{oc}, atingindo um valor saturado de 26,3 % para A_{oc} entre 10 % e 16 %. O comportamento de saturação é interessante para uma deposição efetiva das nanoestruturas no substrato, pois não requer controle fino da área ocupada por NPs de ZnO para desempenho ideal do dispositivo. A avaliação representada na Tabela 2foi realizada para valores de A_{oc} menores que 20 %, o que garante um espaço entre partículas maior que o diâmetro da partícula, evitando interações de campo próximo. No entanto, um maior aumento da área de ocupação da NP, reduzirá a ASI do dispositivo, conforme mostrado na Figura 50. A Figura 50também mostra os valores de aumento da eficiência de absorção considerando diferentes tamanhos de partícula. Para NPs de ZnO menores (80 nm de diâmetro), valores menores de AE_{enh} foram observados. Em particular, pequenas estruturas apresentam uma menor seção transversal de espalhamento e Albedo, o que leva a uma redução do espalhamento direto acoplado à camada ativa do dispositivo. Uma partícula maior (240 nm de diâmetro) apresenta maior valor de AE_{enh} devido a sua maior prevalência de espalhamento. No entanto, ao aumentar o tamanho da partícula, um aumento da refletância do dispositivo também foi observado. Portanto, valores menores de AE_{enh} foram observados para valores de A_{oc} menores que 12%.

Figura 50 – Aumento da eficiência de absorção em relação à área ocupada do substrato para diferentes diâmetros de NPs.



Fonte: Pertence ao autor.

O aumento da eficiência de absorção óptica deve levar a uma melhora no desempenho elétrico do dispositivo. Isso pode ser quantificado pela densidade de corrente de curto-circuito da célula (J_{cc}). Considerando que todos os portadores de carga fotogerados contribuem para a fotocorrente do dispositivo, J_{cc} pode ser descrito como (KUMAR et al.,2019):

$$J_{cc} = q\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{(ASI.\lambda)d\lambda}{h.c}, \tag{4.2}$$

onde q é a carga eletrônica, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no espaço livre.

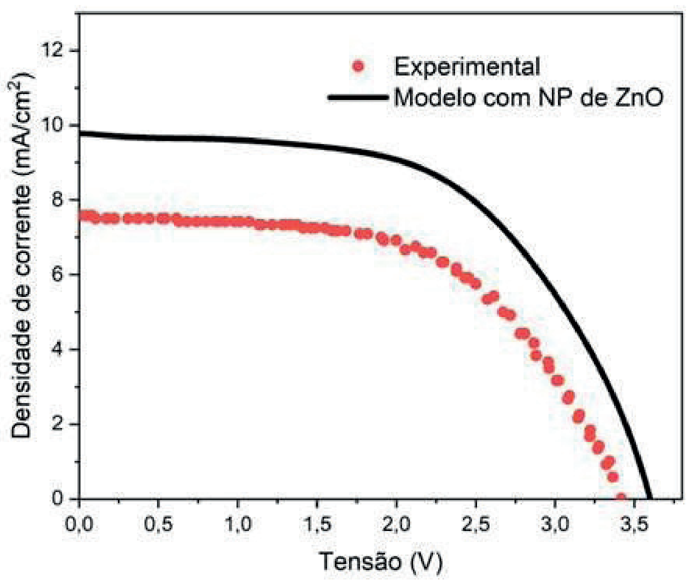
Os valores de densidade de corrente de curto-circuito para CSOs de P3HT:PCBM, explorando diferentes tamanhos de NP e A_{oc}, estão representados na Tabela 2. As análises deste trabalho mostram que para o dispositivo padrão J_{cc} é cerca de 10,38 mA / cm^2, o que está de acordo com os valores experimentais obtidos para células de P3HT:PCBM (CARDOZO et al., 2019). Usando NPs de 160 nm sobre a camada ativa, com A_{oc} = 12,5 %, a densidade de corrente de curto-circuito do dispositivo torna-se 13,28 mA / cm2, representando um aumento de 27,9 % no valor de J_{cc}. O controle do tamanho das partículas e A_{oc} pode levar a um valor de J_{cc} tão alto quanto 14,46 mA / cm^2, representando uma melhoria de 39 % em J_{cc}. Esta simulação demonstra o enorme potencial de melhoria quando comparada aos resultados experimentais como por exemplo um aumento de 10 % em J_{cc} relatado por Yun et al., explorando SiO_2 em um filme orgânico fino de PTB7:PCBM (YUN et al., 2015).

Tabela 2 – Valores de densidade de corrente de curto-circuito (J_{cc}) em mA/cm², obtidos usando NPs com diferentes diâmetros e para diferentes áreas de ocupação.

Aoc	D	80 (nm)	160 (nm)	240 (nm)
12,5%		11,84	13,28	13,60
16%		12,06	13,40	14,46

Sabendo que a curva J-V pode ser considerada a curva no escuro, extraída da curva experimental do módulo padrão (obtida para uma irradiância de 1145 W/m² e temperatura do módulo de 36 °C sem NPs depositadas), mais uma fonte de corrente, é possível obter a curva do módulo com as NPs de ZnO depositadas modificando a intensidade da fonte de corrente (com um aumento de 26 % na absorbância para A_{oc} = 12,5 %) (Figura 51).

Figura 51 – Curva experimental J-V para módulo orgânico sem NPs de ZnO (vermelho) e modelo para curva J-V de módulo orgânico com NPs de ZnO no topo.



Fonte: Pertence ao autor.

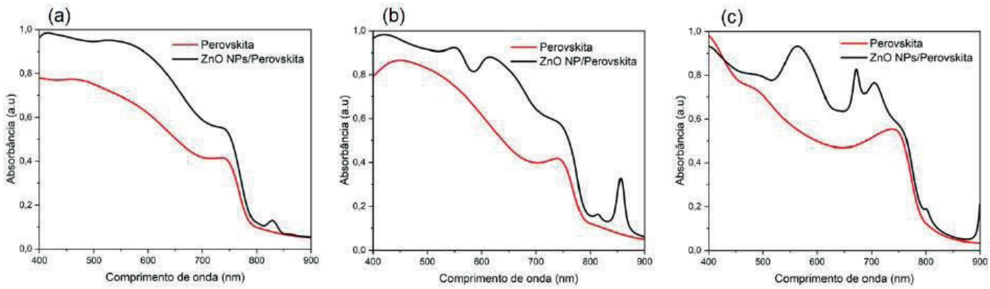
Os parâmetros obtidos da curva experimental foram: J_{cc} = 7,58 mA/cm²; V_{oc} = 3,418 V; FF = 0,565 e η = 2,13 %. Para o modelo com as NPs de ZnO obteve-se: J_{cc} = 9,55 mA/cm²; V_{oc} = 3,6 V; FF = 0,562 e η = 2,8 %.

4.2.3 Célula de Perovskita com NP de ZnO no topo

Foram realizadas simulações utilizando o mesmo modelo para um substrato de perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$) de 200 nm de espessura, que é uma espessura típica para a camada ativa em células de perovskita (CHEN et al.,2015), com NPs de ZnO no topo.

Para estas simulações foi utilizada uma área de ocupação (A_{oc}) de 12,5 %. A Figura 52 apresenta o espectro de absorbância do sistema (perovskita e perovskita + NP de ZnO), considerando diferentes ângulos de incidência. As NPs de ZnO de 160 nm depositadas no topo do substrato de $CH_3NH_3PbI_3$ se mostraram eficientes para melhorar a absorção do substrato, para diferentes condições de irradiação (ângulo de incidência).

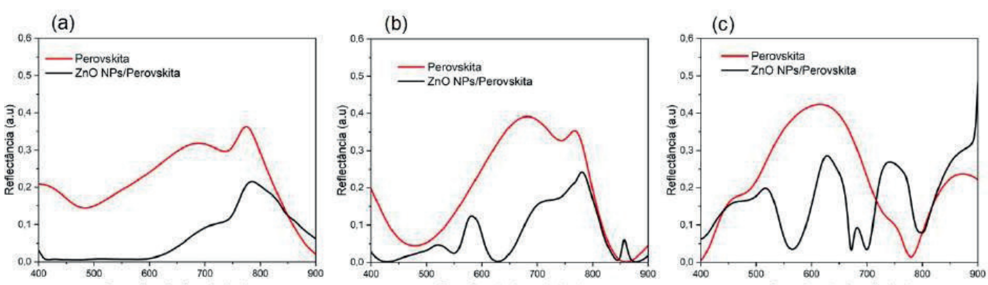
Figura 52 – Absorbância para substrato de perovskita de 200 nm de espessura, com e sem NP de ZnO no topo para diferentes ângulos de incidência. Em (a) para incidência normal, em (b) para incidência de 30 graus e em (c) para incidência de 45 graus.



Fonte: Pertence ao autor.

A Figura 53 apresenta o espectro de reflectância do sistema (perovskita e perovskita + NP de ZnO), considerando diferentes ângulos de incidência. As NPs de ZnO de 160 nm depositadas no topo do substrato de $CH_3NH_3PbI_3$ se mostraram eficientes em reduzir a reflectância do substrato, para diferentes condições de irradiação (ângulo de incidência).

Figura 53 – Reflectância para substrato de perovskita de 200 nm de espessura, com e sem NP de ZnO no topo para diferentes ângulos de incidência. Em (a) para incidência normal, em (b) para incidência de 30 graus e em (c) para incidência de 45 graus.



Fonte: Pertence ao autor.

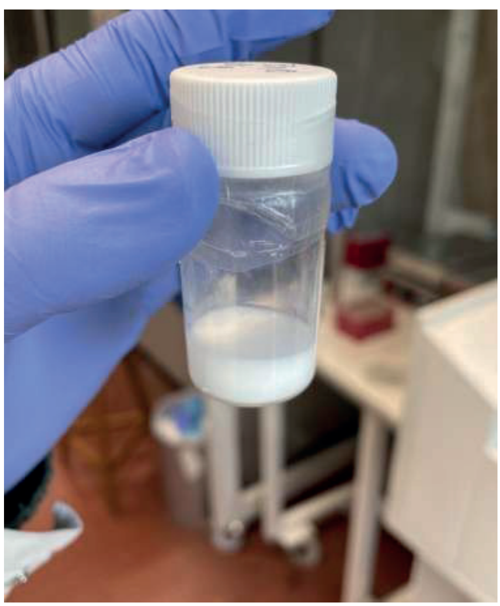
Pelas simulações de reflectância podemos ver que o sistema com NPs de ZnO apresenta menor reflectância para diferentes ângulos de incidência. Para condição de irradiação normal, obteve-se uma melhora de 32 % na absorbância do sistema e uma

redução de 96 % na reflectância, para λ = 530 nm. É possível notar que quando a radiação incidente não é normal à superfície, a reflectância apresenta um comportamento com mais picos e vales, no entanto, de uma forma geral, se mantém mais baixa para o dispositivo com as NPs de ZnO no topo.

4.3 DEPOSIÇÃO DE NPS DE ÓXIDO DE ZINCO EM SUBSTRATO CONDUTOR TRANS- PARENTE

A deposição de NPs de ZnO em substrato para a formação de um filme fino foi realizada de diferentes maneiras, como spin coating e drop cast, ambas descritas na Seção 3.5. Para se depositar um filme fino a partir de um nanopó de óxido de zinco, foram utilizadas diferentes técnicas para suspender as nanopartículas de ZnO utilizando isopropanol (IPA) como solvente e também para desagregar as partículas, visto que essas tendem a se aglomerar. Para evitar a aglomeração foi utilizado um sonicador de prova, como descrito na Seção 3.5. Outra forma utilizada para depositar as NPs de ZnO em filme fino sobre um substrato foi com a preparação de uma “pasta”feita com o nanopó de ZnO, Etanol, Acetil Acetona e Triton (ink utilizado para melhor formação do filme). A fotografia da pasta preparada com nanopartículas de ZnO é apresentada na Figura 54

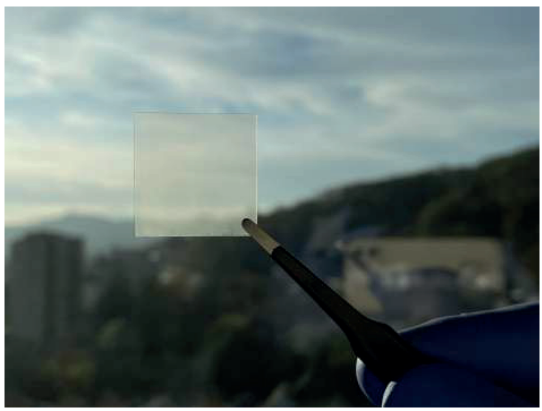
Figura 54 – Pasta feita com o nanopó de ZnO.



Fonte: Pertence ao autor.

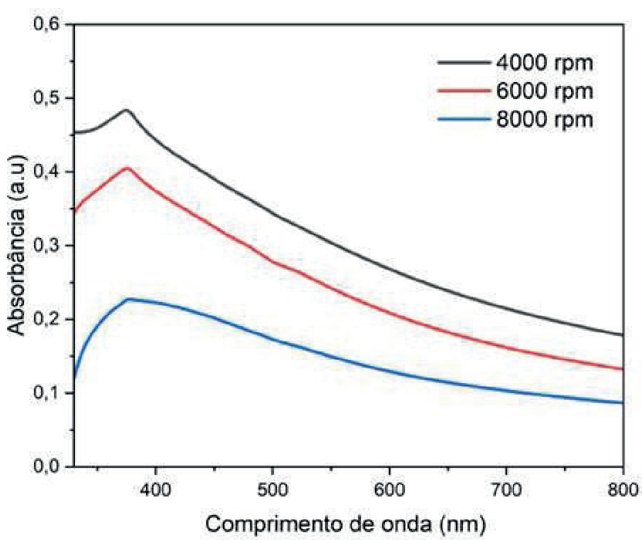
Na Figura 55 é mostrado um substrato transparente com NPs de ZnO depositadas em sua superfície através de técnica de spin coating. Pode-se perceber que o substrato com as NPs de ZnO depositadas apresenta uma aparência “fosca”o que tem relação com o espalhamento promovido pelas NPs e com o efeito anti-reflexo causado pela deposição do nanomaterial. Na Figura 56é apresentado o resultado para caracterização por espectroscopia de absorção para filmes finos formados através de deposição de “pasta”com NPs de ZnO com diâmetro médio de 163 nm, como descrito na Seção 4.1, por spin coating, variando-se a velocidade de rotação do equipamento.

Figura 55 – Substrato transparente com NPs de ZnO depositadas em sua superfície através de técnica de spin coating.



Fonte: Pertence ao autor

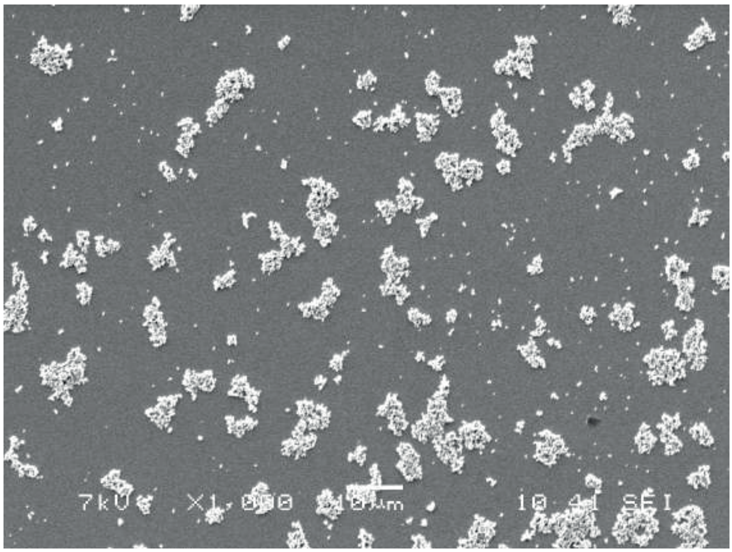
Figura 56 – Espectro de absorção para filmes finos com NPs de ZnO em diferentes configurações de deposição. Para todos os filmes foi utilizado aceleração de 4000 rpm/s^2.



Fonte: Pertence ao autor

As deposições de nanopartículas de ZnO em substratos transparentes foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 57 é mostrado resultado de caracterização por MEV para deposição de pasta preparada com as NPs de ZnO, previamente caracterizadas com tamanho médio de 163 nm, sobre substrato condutor transparente.

Figura 57 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura para deposição de “pasta”com NPs de ZnO, sobre substrato condutor transparente ITO.



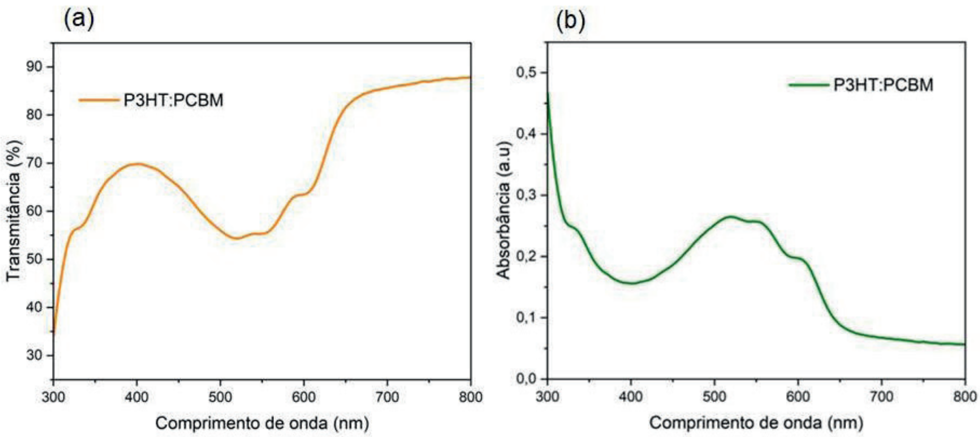
Fonte: Pertence ao autor

Como é possível observar, há a formação de aglomerados (*clusters*) com as NPs de ZnO, devido à tendencia das NPs de se aglomerarem e também à utilização do Triton (*ink*), que é utilizado para ajudar na formação de um filme mais homogêneo, porém tende a causar ainda mais aglomerações.

4.4 EFEITO ÓPTICO DE FILME COM NPS DE ÓXIDO DE ZINCO EM SUBSTRATO FOTOVOLTAICO DE TERCEIRA GERAÇÃO

Uma solução de proporção de massa de 1:1 de P3HT e PCBM foi depositada por spin coating com velocidade de 1500 rpm por 60 segundos e posteriormente aquecida a 120 °C por 30 min ao ar. Na Figura 58 (a) é apresentada a espectroscopia de transmissão para o filme fino de P3HT:PCBM produzido. Na Figura 58 (b) é apresentada a espectroscopia de absorção para o mesmo filme fino de P3HT:PCBM.

Figura 58 – Caracterização por espectroscopia de transmissão (a) e absorção (b), para filme fino de P3HT:PCBM.

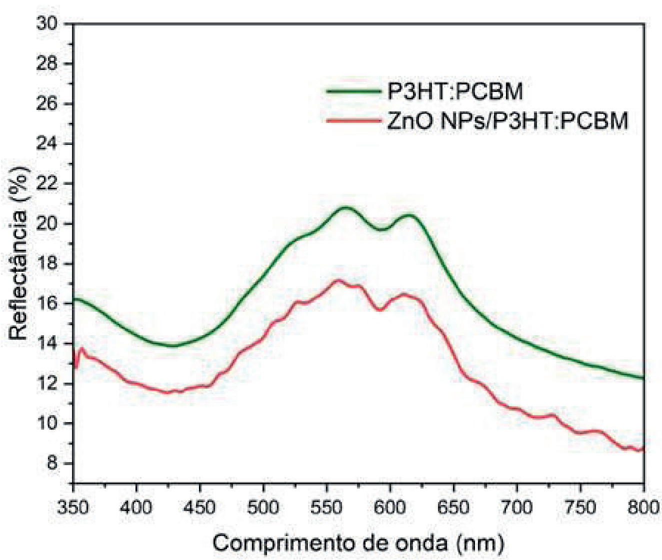


Fonte: Pertence ao autor

Há boa correlação entre as curvas de absorbância, experimental (Figura 58) e de simula- ção (Figura 47), para o filme orgânnico de P3HT:PCBM. Em relação à curva para absorção, o pico situado em torno de 500 nm está relacionado à absorção do material P3HT, enquanto que o pico em torno de 350 nm está relacionado à absorção do PCBM.

O espectro de reflectância para um filme de fino de P3HT:PCBM e para a composição ZnO NPs/P3HT:PCBM é apresentado na Figura 59.

Figura 59 – Reflectância para um filme de fino de P3HT:PCBM e para a composição ZnO NPs/ P3HT:PCBM

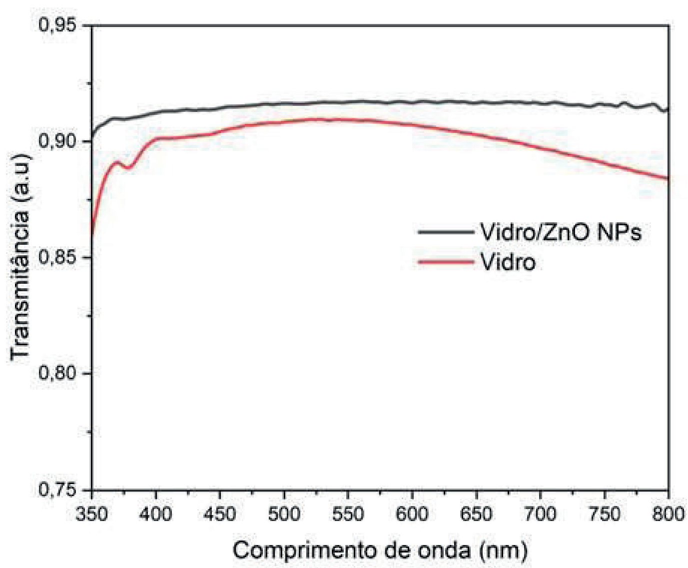


Fonte: Pertence ao autor

É possível observar que o espectro de reflectância obtido, para o filme fino de P3HT:PCBM, está em conformidade com o obtido para o mesmo material através de modelamento computacional, apresentado na Figura 48, demonstrando boa correlação entre o modelo computacional e o experimento. É possível observar que a reflectância para a composição ZnO NPs/P3HT:PCBM é mais baixa e isso se deve ao efeito anti-reflexo gerado pela deposição com as NPs de ZnO.

Na Figura 60, é apresentada a transmitância para um substrato de vidro com NPs de ZnO depositadas no topo e a transmitância obtida para o vidro. Como pode ser observado na figura, a transmitância para ZnO NPs/vidro é mais alta do que a do vidro, o que demonstra uma diminuição de perdas através de um efeito anti-reflexo.

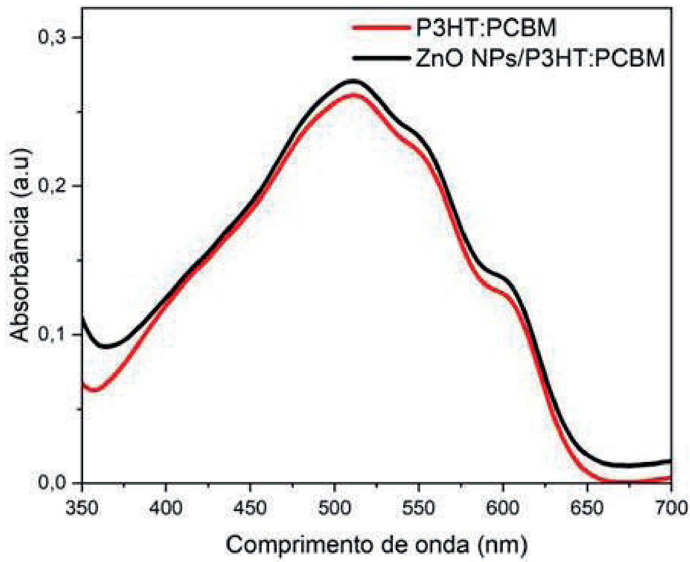
Figura 60 – Transmitância para um substrato de vidro e para a composição vidro/ZnO NPs.



Fonte: Pertence ao autor

O resultado experimental para o teste óptico de absorbância, descrito na Seção 3.5, para filme fino orgânico (P3HT:PCBM), com NPs de ZnO depositadas no topo pode é apresentado na Figura 61.

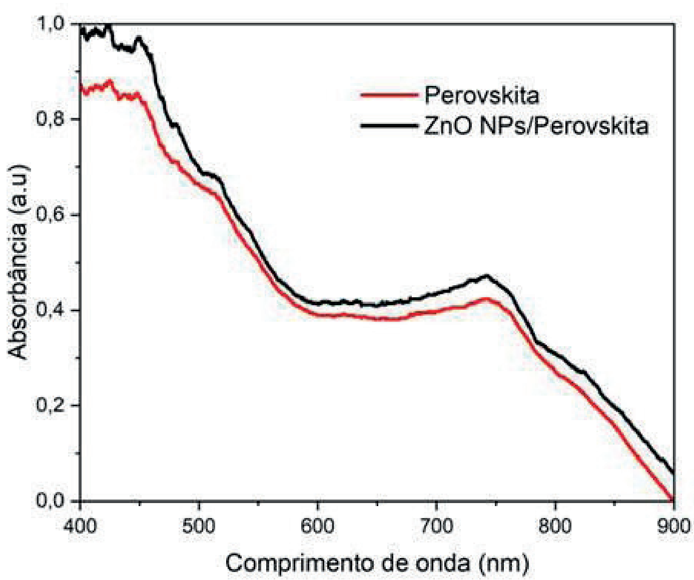
Figura 61 – Espectro de absorção para célula orgânica P3HT:PCBM, com (preto) e sem (verme- lho) NPs de ZnO na superfície da camada ativa.



Fonte: Pertence ao autor

O resultado experimental para o teste óptico de absorbância, descrito na Seção 3.5, com um filme de perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$) é apresentado na Figura 62.

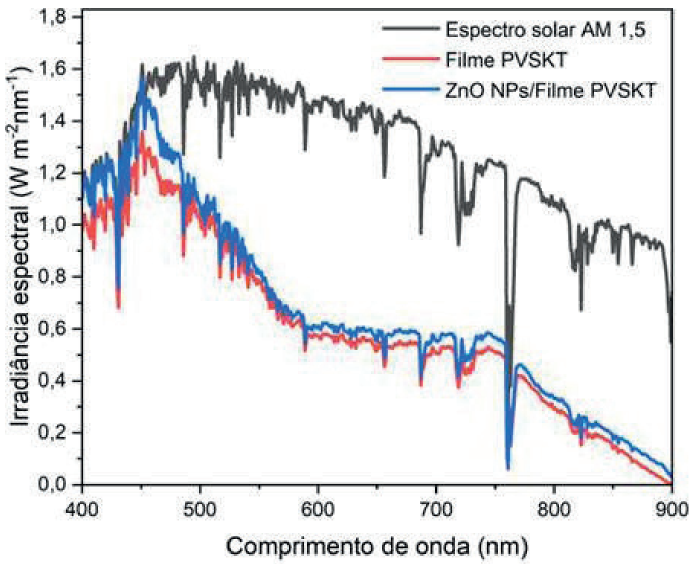
Figura 62 – Espectro de absorção para célula de perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$), com (preto) e sem (vermelho) NPs de ZnO na superfície da camada ativa.



Fonte: Pertence ao autor

A Figura 63 mostra a irradiância espectral do sol e o resultado experimental de *Absorbed Spectral Irradiance* (*ASI*) (Eq.3.2), para substrato de perovskita , com e sem nanoestrutruras de ZnO na superfície. Com NPs de ZnO de 163 nm depositadas na superfície do filme de perovskita uma melhora de *ASI* é observada para toda a região do espectro visível, sem que haja significante absorção da luz pelas NPs de ZnO nessa região (Figura 44).

Figura 63 – Absorção espectral para filme de perovskita com ZnO NPs no topo (azul), e para dispositivo padrão (vermelho).



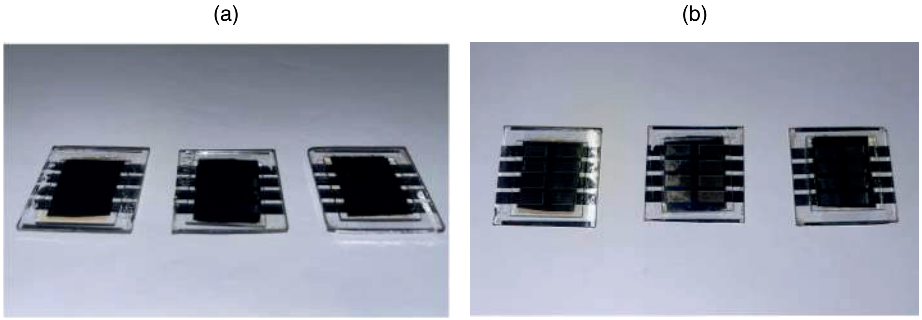
Fonte: Pertence ao autor

Utilizando as equações 3.2, 3.3 e 3.4, descritas na Seção 3.2, um ganho óptico de 13 % foi calculado em relação ao filme de perovskita sem as NPs de ZnO depositadas.

4.5 DEPOSIÇÃO DAS NPS DE ÓXIDO DE ZINCO EM CÉLULA FOTOVOLTAICA DE TERCEIRA GERAÇÃO

Para realizar a deposição de NPs de ZnO em dispositivos fotovoltaicos, a fim de observar um ganho devido ao efeito de difusão da luz, foram fabricados dispositivos, tal como está descrito na Seção 3.6. Os dispositivos de perovskita fabricados são apresentados na Figura 64. Cada dispositivo possui 8 células que são independentes, ou seja, não possuem conexão entre si.

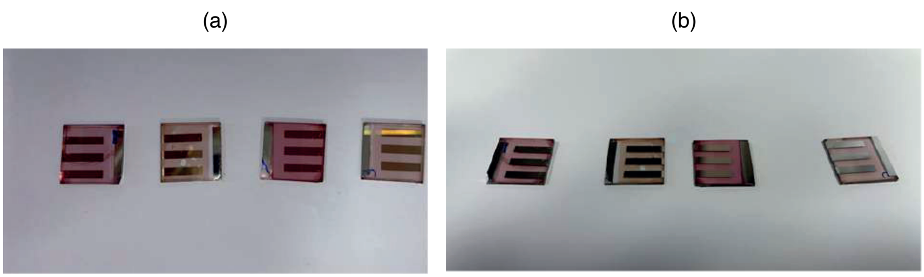
Figura 64 – Dispositivos de perovskita fabricados, face frontal(a)face posterior(b).



Fonte: Pertence ao autor.

Os dispositivos orgânicos fabricados são apresentados na Figura 65. Cada dispositivo possui 3 células que são independentes, ou seja, não possuem conexão entre si.

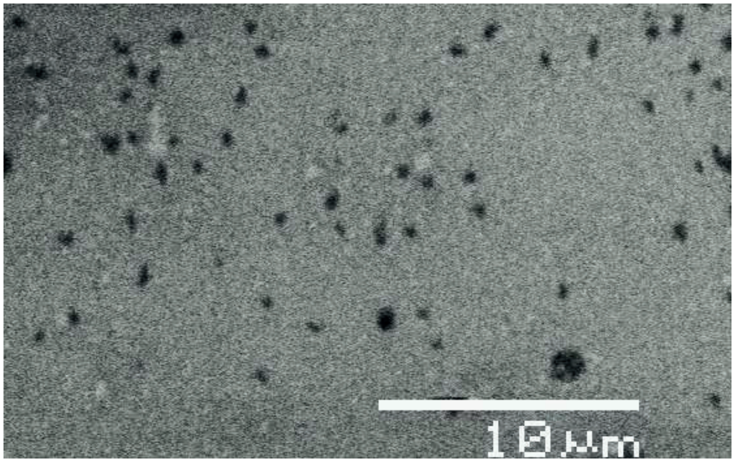
Figura 65 – Dispositivos orgânicos fabricados, face frontal (a) face posterior (b).



Fonte: Pertence ao autor.

Em seguida, o dispositivo de perovskita foi encapsulado com uma placa de vidro e depois NPs de ZnO suspensas em isopropanol e sonicadas foram depositadas sobre o dispositivo. Na Figura 66é apresentada imagem de microscopia do dispositivo onde podem ser vistas as NPs de ZnO depositadas por spin coating sobre o dispositivo de perovskita encapsulado.

Figura 66 – Imagem de MEV para deposição de suspensão com NPs de ZnO, sobre dispositivo de perovskita encapsulado.

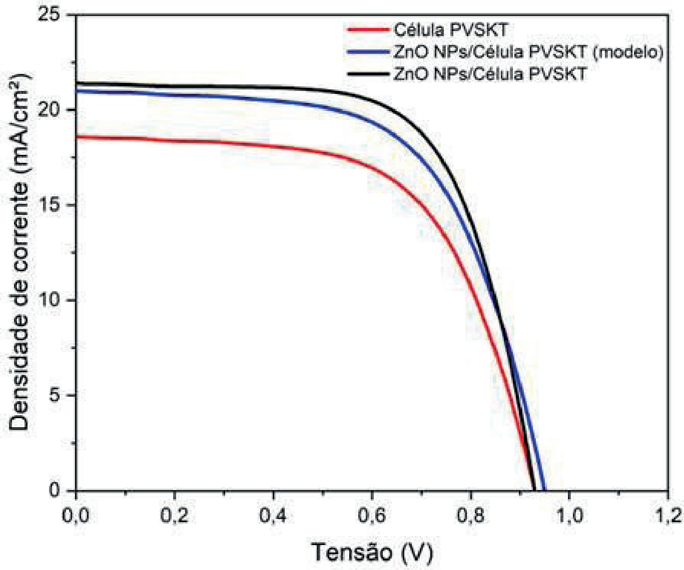


Fonte: Pertence ao autor

Como é possível observar, a suspensão com NPs de ZnO em IPA, com o processo de dispersão, gera uma deposição com menos aglomerados, quando comparado à deposição com “pasta”de NPs de ZnO, Figura 57.

O dispositivo foi avaliado com simulador solar Keithley 2400 SMU em *glovebox* após o encapsulamento sem as NPs de ZnO e também com a deposição das NPs de ZnO. A curva característica para o dispositivo com (azul) e sem (vermelho) as NPs de ZnO no topo pode ser vista na Figura 67. Em azul é mostrada a curva gerada considerando um ganho óptico de 13 % (obtido através de teste óptico experimental, Figura 63) e aplicando metodologia demonstrada na sessão 5.3 para converter um ganho óptico em uma melhora elétrica e gerar uma nova curva J-V.

Figura 67 – Curva característica experimental para dispositivo de perovskita com (preto) e sem (vermelho) NPs de ZnO depositadas no topo. Em azul curva gerada considerando ganho óptico de 13%.



Fonte: Pertence ao autor

Os parâmetros extraídos das curvas elétricas J-V para o dispositivo padrão e para o dispositivo com NPs de ZnO depositadas no topo estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros extraídos das curvas características para o dispositivo padrão, para o dispositivo com NPs de ZnO depositadas no topo e para o modelamento baseado em ganho óptico.

	Voc (V)	Jcc (mA/cm²)	Vmp (V)	Jmp (mA/cm²)	Ac (cm²)	FF (%)	η (%)
Célula PVSKT	0,93	18,6	0,679	15,62	11,687	61,3	10,6
ZnO NPs/Célula PVSKT	0,93	21,42	0,68	19,4	11,687	66,2	13,1
ZnO NPs/Célula PVSKT (modelo)	0,95	21	0,679	18,02	11,687	61,3	12,2

Foi observado um ganho de 23,5 % na eficiência para o resultado experimental e um ganho de 15 % na eficiência para o modelamento realizado.

4.6 ANÁLISE DE CUSTO DO NANOMATERIAL *VERSUS* ENERGIA GERADA.

Ao levarmos em consideração o ganho obtido para a célula solar de perovskita com NPs de ZnO depositadas na superfície, podemos calcular a diferença na geração de energia para uma área de 1 m^2. A célula de perovskita encapsulada apresentou eficiência (η) de 10,6 %, enquanto a célula com NPs de ZnO em sua superfície, apresentou uma eficiência de 13,1 %. Logo, para um dia típico em Recife, Brasil, por exemplo, onde a irradiância é de 5.500 Wh/m^2.dia, com 1m^2 de célula de perovskita, serão gerados 583 Wh/dia, enquanto com 1m^2 do dispositivo coberto com NPs de ZnO, teremos a geração de 720,5 Wh/dia. Levando-se em consideração que o consumo médio em uma residência brasileira é de 157 kWh/mês, portanto, 5,23kWh/dia, presiraríamos de aproximadamente 8,97 m^2 do dispositivo sem as NPs para gerar essa energia, enquanto que para o dispositivo com as NPs na superfície seriam necessários apenas 7,26 m^2 para suprir a demanda.

Para obtermos uma área de ocupação A_{oc} de 12,5 % (valor que se mostrou eficiente nas simulações) em 1 m^2 de superfície ativa, e considerando a área da seção transversal da NP de 163 nm de diâmetro, são necessárias 6,25 x 10^{12} NPs. Sabendo o volume de cada NP bem como a densidade do ZnO (5,61 g/cm^3), é possível calcular a massa necessária para cobrir 1 m^2 de área, que é aproximadamente 80 mg.

Para a produção do óxido de zinco nanoparticulado, os custos de produção, sem levar em conta mão de obra e estrutura de laboratório, são dominados pelo Nitrato de Zinco, que tem custo de 120 reais por kg. Para produzir 1 kg de óxido de zinco nanoparticulado são necessários 4 kg de Nitrato de Zinco, desta maneira, a pordução de 1 kg de nanopartículas de óxido de zinco terá um custo aproximado de 500 reais. Portanto para a produção de 80 mg de NP de óxido de zinco, o gasto, levando-se em conta apenas custo com reagentes será de aproximadamente 4 centavos de real, o que é extremamente barato, quando se considera o benefício com o aumento na geração de energia.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 CONCLUSÕES

A despeito de algumas limitações das células solares de terceira geração, como baixa eficiência no caso das células orgânicas, e do curto tempo de vida útil, como no caso das células de perovskita, tais células são reconhecidas como promissoras para aplicações fotovoltaicas, devido ao seu baixo custo, flexibilidade dos módulos e relativa facilidade de produção em larga escala. Conforme foi mostrado experimentalmente, a eficiência dessas células aumenta sob radiação difusa causada por céu nublado. A partir desta constatação, foi proposto um equivalente biomimético para a iluminação difusa de um céu nublado, utilizando nanoestruturas de óxido de zinco.

Em particular, o ZnO é uma das nanoestruturas mais produzidas no mundo (PICCINNO et al.,2012). Explorar métodos de síntese com menor impacto ambiental permite o uso sustentável de nanoestruturas e nanotecnologias. Neste trabalho, nanoestruturas de óxido de zinco (163 nm de diâmetro), produzidas por uma rota verde (STINGL et al.,2021), foram utilizadas para atuar como nanodifusores na superfície de células solares. A célula solar com superfície nanotexturizada pode espalhar a luz solar na camada ativa com diferentes ângulos de propagação, aumentando assim o caminho óptico no dispositivo fotovoltaico. A superfície nanotexturizada pode ser estabelecida pela dispersão de nanopartículas no topo do dispositivo.

Os resultados obtidos por meio de simulação computacional demonstraram um ganho de eficiência para células solares de terceira geração com o uso de nanoestruturas de óxido de zinco depositadas no topo do dispositivo, onde as nanopartículas de óxido de zinco dispersas na superfície superior da célula puderam reduzir a reflexão e aumentar a absorção solar devido ao aumento de caminhos de luz não ortogonais na camada ativa do dispositivo. O método aplicado para extrair curva no escuro de uma curva característica (J-V) para um dispositivo e, a partir da curva no escuro, construir nova curva J-V, considerando-se um aumento na fonte de corrente proporcional ao ganho óptico obtido, se mostrou eficaz.

Com a realização do trabalho experimental verificou-se que, apesar do óxido de zinco ser um material interessante e amplamente utilizado em células solares de terceira geração, dispersar as nanopartículas de ZnO é um desafio e a aglomeração e a formação de *clusters* não é interessante para a produção de células em filmes finos, pois tais filmes tem em média entre 100 e 300 nm de espessura e grandes partículas poderiam prejudicar a estrutura do filme. Desta maneira a aplicação mais satisfatória encontrada para a utilização dos nanomateriais de ZnO seria no encapsulante utilizado em tais células, de maneira a promover um ganho óptico, sem no entanto, prejudicar propriedades eletrônicas do dispositivo.

Foi demonstrado experimentalmente que o vidro com nanopartículas de óxido de zinco depositadas na sua superfície transmite mais luz do que apenas um substrato de

vidro, desta forma comprovou-se experimentalmente um ganho através de efeito anti-reflexo com as nanopartículas de óxido de zinco. Além disso, foi também demonstrado que filmes finos de material orgânico (P3HT:PCBM) e perovskita ($CH_3NH_3PbI_3$), obtiveram ganho óptico (aumento na absorção de luz) com o uso de nanoestruturas de óxido de zinco. Por fim, foram realizados testes experimentais em simulador solar com dispositivos de perovskita encapsulados com NPs de ZnO depositadas no vidro encapsulante e foi obtido um ganho de 23,5 % na eficiência para o dispositivo com nanopartículas de óxido de zinco depositadas sobre o vidro encapsulante.

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Investigar os efeitos de proteção UV promovidos por nanoestruturas de ZnO para apli- cações em encapsulantes de células fotovoltaicas de terceira geração e suas possíveis consequências sobre o tempo de vida do dispositivo.
- Testar nanoestruturas de óxido de zinco para aplicações em célula solar sensibilizada por corante em camada mesoporosa.
- Avaliar a utilização de nanoestruturas de óxido de zinco menores que 50 nm para compor a camada de transporte de elétrons em células solares de terceira geração.
- Utilização das nanoestruturas de óxido de zinco para aplicações como material ativo para protetor solar.

5.3 TRABALHOS PUBLICADOS

- (Revista Internacional) **Cardozo, O.**, Farooq, S., Stingl, A., Fraidenraich, N. Investigation of performance of P3HT:PCBM organic photovoltaic module under real operating conditi- ons. *Solar Energy* 190, 543-548 (2019). https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.08.059
- (Revista Internacional) **Cardozo, O.**, Farooq, S., Farias, P.M.A., Fraidenraich, N., Stingl, A., Araujo, R.E. Zinc oxide nanodiffusers to enhance p3ht:pcbm organic solar cells perfor- mance. *J Mater Sci: Mater Electron* 33, 3225–3236 (2022). https://doi.org/10.1007/s10854- 021-07524-8
- (Conferência Internacional) **O. Cardozo**, S. Farooq and R. E. de Araujo, “Perspectives of Exploring ZnO Nanoparticles on the Active Layer Surface of Organic Solar Cells, *“2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021, pp. 1-3, doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568531.
- (Conferência Nacional) **Cardozo, O.**, Stingl, A., Fraidenraich, N., Farooq, S., Farias, P.M.A., Araujo, R.E. Uso de Nanoestruturas de Óxido de Zinco para Aumento na Eficiência de Células Solares Orgânicas. *IX Congresso Brasileiro de Energia Solar – Florianópolis, 23 a 27 de maio de 2022*, 1-10 (2022).

- (Conferência Internacional) **O. Cardozo**, R. M. S. M. Baltar and R. E. De Araujo, “Selec- ting zinc oxide nanoparticles for sunscreen lotions,”2022 SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC), 2022, pp. 1-4

5.4 PROJETO INTERNACIONAL APROVADO

- “Utilization of Zinc Oxide Nanoparticles to improve thin film solar cells”. Academic supervisor: Niyazi Serdar Sariçiftçi, Johannes Kepler University, Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), **Ernst Mach Grant, weltweit**, Federal Ministry of Education, Science and Research from Austria.

5.5 ARTIGO EM FASE DE REDAÇÃO

- “Zinc Oxide Nanoparticles: Diffusion-Enhanced Efficiency of Perovskite Solar Cells”

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. S.; PANDEY, A. K.; RAHIM, N. A. Advancements in the development of tio2 photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (dssc) applications. a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 77, p. 89–108, 2017. Citado na página38.

ALEMU, D. et al. Highly conductive pedot: Pss electrode by simple film treatment with methanol for ito-free polymer solar cells. **Energy & environmental science**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 11, p. 9662–9671, 2012. Citado na página35.

BARYSHNIKOVA, K. et al. Plasmonic and silicon spherical nanoparticle antireflective coatings. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–11, 2016. Citado na página70.

BLUESOL. Célula Fotovoltaica – O Guia Técnico Absolutamente Completo. 2021. <<http://blog.bluesol.com.br/celula-fotovoltaica-guia-completo/>>. [Acesso em: 30 set. 21.]. Citado na página30.

BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and scattering of light by small particles**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008. Citado na página42.

BOUZIDI, K.; CHEGAAR, M.; BOUHEMADOU, A. Solar cells parameters evaluation considering the series and shunt resistance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 91, n. 18, p. 1647–1651, 2007. Citado na página47.

CARDOZO, O. et al. Zinc oxide nanodiffusers to enhance p3ht: pcbm organic solar cells performance. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 33, n. 6, p. 3225–3236, 2022. Citado na página49.

CARDOZO, O. et al. Investigation of performance of p3ht: Pcbm organic photovoltaic module under real operating conditions. **Solar Energy**, Elsevier, v. 190, p. 543–548, 2019. Citado 5 vezes nas páginas25,26,45,46e73.

CAVALLINI, M. Status and perspectives in thin films and patterning of spin crossover compounds. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 34, p. 11867–11876, 2012. Citado na página55.

CHALH, M. et al. Plasmonic ag nanowire network embedded in zinc oxide nanoparticles for inverted organic solar cells electrode. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 152, p. 34–41, 03 2016. Citado na página21.

CHANG, T.-H. et al. Efficiency enhancement in gaas solar cells using self-assembled microspheres. **Optics express**, Optica Publishing Group, v. 17, n. 8, p. 6519–6524, 2009. Citado 2 vezes nas páginas24e25.

CHAPEL, A. et al. Effect of zno nanoparticles on the photochemical and electronic stability of p3ht used in polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 155, p. 79–87, 2016. Citado na página40.

CHEN, L.-C. et al. Fabrication and properties of high-efficiency perovskite/pcbm organic solar cells. **Nanoscale research letters**, Springer, v. 10, n. 1, p. 1–5, 2015. Citado 3 vezes nas páginas36,37e74.

COMSOL. **The Finite Element Method (FEM)**. 2016.<https://br.comsol.com/multiphysics/ finite-element-method>. [Acesso em: 01 out. 2021.]. Citado na página101.

CORCOLES, L. et al. Wavelength influence on the photodegradation of p3ht:pcbm organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 141, p. 423–428, 10 2015. Citado na página 21.

CUBAS, J.; PINDADO, S.; MANUEL, C. D. Explicit expressions for solar panel equivalent circuit parameters based on analytical formulation and the lambert w-function. **Energies**, MDPI, v. 7, n. 7, p. 4098–4115, 2014. Citado 2 vezes nas páginas45e46.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol–gel'chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016. Citado na página49.

DENNLER, G.; SCHARBER, M. C.; BRABEC, C. J. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 21, n. 13, p. 1323–1338, 2009. Citado na página 33.

EKWURZEL, B. et al. The rise in global atmospheric co2, surface temperature, and sea level from emissions traced to major carbon producers. **Climatic Change**, v. 144, p. 579–590, 09 2017. Citado na página20.

ELECTRONIC-TUTORIALS. **pn Junction Theory.** 2021.<<https://www.electronics-tutorials. ws/diode/diode_2.html>>. [Acesso em: 02 out. 2021.]. Citado na página30.

FAROOQ, S. et al. Thermo-optical performance of iron-doped gold nanoshells-based nanofluid on direct absorption solar collectors. **Solar Energy**, Elsevier, v. 208, p. 1181–1188, 2020. Citado na página44.

FAROOQI, M. M. H.; SRIVASTAVA, R. K. Enhanced uv–vis photoconductivity and photoluminescence by doping of samarium in zno nanostructures synthesized by solid state reaction method. **Optik**, Elsevier, v. 127, n. 8, p. 3991–3998, 2016. Citado na página65.

FONTEYN, P.; LIZIN, S.; MAES, W. The evolution of the most important research topics in organic and perovskite solar cell research from 2008 to 2017: A bibliometric literature review using bibliographic coupling analysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 207, p. 110325, 02 2020. Citado na página21.

FOWLES, G. Coherence and interference. **Introduction to Modern Optics, 2nd edition (Dover Publications, 1989)**, 1989. Citado na página69.

FRAIDENRAICH, N.; LYRA, F. Energia solar. **Fundamentos e Tecnologias de Conversão Heliotermoelétrica e Fotovoltaica. Ed. Universitária da UFPE**, 1995. Citado na página29.

FUCHS, G. et al. Films of controlled nano size grains deposited by low-energy cluster beam. **Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters**, Springer, v. 26, n. 1, p. 249–251, 1993. Citado na página69.

GREEN, M. **Third Generation Photovoltaics, Advanced Solar Energy Conversion**. Springer, 2006. 1-10 p. ISBN 9783540265627. Disponível em:<https://www.google.com.br/books/ edition/Third_Generation_Photovoltaics/TimK46htCMoC?hl=pt-BR&gbpv=1&dq=GREEN, +M.+Third+Generation+Photovoltaics,+Advanced+Solar+Energy+Conversion,+Journal:+Springer+series+in+photonics&printsec=frontcover>. Citado na página20.

GREEN, M. A. Solar cells: operating principles, technology, and system applications. **Englewood Cliffs**, 1982. Citado 2 vezes nas páginas29e32.

GUAN, Z.-L. et al. Direct determination of the electronic structure of the poly (3-hexylthiophene): phenyl-[6, 6]-c61 butyric acid methyl ester blend. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 11, n. 11, p. 1779–1785, 2010. Citado na página23.

GUIOT, C.; SPALLA, O. Stabilization of tio2 nanoparticles in complex medium through a ph adjustment protocol. **Environmental science & technology**, ACS Publications, v. 47, n. 2, p. 1057–1064, 2013. Citado na página50.

HIRST, L. C.; EKINS-DAUKES, N. J. Fundamental losses in solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley Online Library, v. 19, n. 3, p. 286–293, 2011. Citado na página24.

JANGIR, L. K. et al. Investigation of luminescence and structural properties of zno nanoparticles, synthesized with different precursors. **Materials Chemistry Frontiers**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 7, p. 1413–1421, 2017. Citado na página99.

JOHNSSON, M.; LEMMENS, P. Crystallography and chemistry of perovskites. **arXiv preprint cond-mat/0506606**, 2005. Citado na página36.

JUNG, S. et al. Effect of the active-layer thickness on the shortcircuit current analyzed using the generalized transfer matrix method. **Journal of Information Display**, v. 14, p. 7–11, 12 2013. Citado na página21.

JUNIOR, O. D. L. Células solares orgânicas em geometria bicamada: influência da morfologia da camada polimérica na eficiência do dispositivo. 2015. Citado na página34.

KONG, F.-T.; DAI, S.-Y.; WANG, K.-J. Review of recent progress in dye-sensitized solar cells. **Advances in OptoElectronics**, Hindawi, v. 2007, 2007. Citado na página37.

KOZLOV, S.; VILDANOVA, M.; SHEVALEEVSKIY, O. Power conversion efficiencies of perovskite and dye-sensitized solar cells under various solar radiation intensities. **Semiconductors (Woodbury, NY, Print)**, v. 53, n. 4, 2019. Citado na página24.

KUCHERIK, A. et al. Nano-antennas based on silicon-gold nanostructures. **Scientific reports**, v. 9, p. 1–6, 01 2019. Citado na página22.

KUMAR, K. et al. Light trapping plasmonic butterfly-wing-shaped nanostructures for enhanced absorption and efficiency in organic solar cells. **JOSA B**, Optical Society of America, v. 36, n. 4, p. 978–990, 2019. Citado na página73.

LAMASTRA, F. et al. Photoacoustic spectroscopy investigation of zinc oxide/diatom frustules hybrid powders. **International Journal of Thermophysics**, Springer, v. 39, n. 9, p. 1–10, 2018. Citado na página66.

LEE, T.; EBONG, A. A review of thin film solar cell technologies and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, n. 11, p. 1286–1297, 04 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.028>. Citado na página20.

LI, C. et al. Enhanced photoresponse of self-powered perovskite photodetector based on zno nanoparticles decorated cspbbr3 films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 172, p. 341–346, 2017. Citado 2 vezes nas páginas22e47.

LI, K. et al. Light trapping in solar cells: simple design rules to maximize absorption. **Optica**, Optica Publishing Group, v. 7, n. 10, p. 1377–1384, 2020. Citado na página24.

LUO, Q. Applications in photovoltaics. In: **Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 109–140. Citado 2 vezes nas páginas39e40.

MAKENALI, M. et al. Efficiency improvement of perovskite solar cells by charge transport balancing using length tunable zno nanorods and optimized perovskite morphology. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 230, p. 111206, 2021. Citado na página40.

NEUPANE, G. R.; KAPHLE, A.; HARI, P. Microwave-assisted fe-doped zno nanoparticles for enhancement of silicon solar cell efficiency. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 201, p. 110073, 2019. Citado na página40.

NOACK, V.; WELLER, H.; EYCHMÜLLER, A. Electron transport in particulate zno electrodes: a simple approach. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 106, n. 34, p. 8514–8523, 2002. Citado na página38.

NOTARIANNI, M. et al. Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells. **Solar Energy**, v. 106, p. 23–37, 08 2013. Citado 2 vezes nas páginas21e33.

NREL. **Best Research Cell Efficiencies**. 2021.<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/ efficiency-chart.png>. [Acesso em: 01 out. 2021]. Citado 2 vezes nas páginas21e36.

OLIVIER, J.; PETERS, J. **Trends in global CO2 and total greenhouse gas emissions**. 2020.<https://www.pbl.nl/sites/default/files/downloads/pbl-2020-trends-in-global-co2-and_total-greenhouse-gas-emissions-2020-report_4331.pdf>. [Acesso em: 29 set. 2021]. Citado na página49.

OSSILA. **Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques**. 2021.<<https: //www.ossila.com/pages/spin-coating>>. [Acesso em: 01 out. 2021.]. Citado 3 vezes nas páginas53,54e55.

PARK, S. et al. Effects of intrinsic zno buffer layer based on p3ht/pcbm organic solar cells with al-doped zno electrode. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 93, n. 6-7, p. 1020–1023, 2009. Citado na página22.

PHILLIPS, L. J. et al. Dispersion relation data for methylammonium lead triiodide perovskite deposited on a (100) silicon wafer using a two-step vapour-phase reaction process. **Data in brief**, Elsevier, v. 5, p. 926–928, 2015. Citado na página43.

PICCINNO, F. et al. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in europe and the world. **Journal of nanoparticle research**, Springer, v. 14, n. 9, p. 1–11, 2012. Citado na página87.

PILLAI, S. et al. Surface plasmon enhanced silicon solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 093105, 03 2007. Citado 2 vezes nas páginas21e22.

PUTZ, C. **Flexible organic solar cells based on non-fullerene acceptors/submitted by Christoph Putz, BSc.** Tese (Doutorado) — Universität Linz, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 54e60.

REYNAUD, C. A. et al. Evaluation of indoor photovoltaic power production under directional and diffuse lighting conditions. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 200, p. 110010, 2019. Citado 2 vezes nas páginas24e25.

SADIKU, M. N. A simple introduction to finite element analysis of electromagnetic problems. **IEEE Transactions on education**, IEEE, v. 32, p. 85–93, 2019. Citado 2 vezes nas páginas41 e100.

SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in polymer science**, Elsevier, v. 38, n. 12, p. 1929–1940, 2013. Citado na página31.

SHAFEY, A. M. E. Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review. **Green Processing and Synthesis**, De Gruyter, v. 9, n. 1, p. 304–339, 2020. Citado na página49.

SHAH, S. K. et al. Optimization of active-layer thickness, top electrode and annealing temperature for polymeric solar cells. **AIMS Materials Science**, Aims Press, v. 4, n. 3, p. 789–799, 2017. Citado na página71.

SHANMUGAM, N. et al. Anti-reflective coating materials: a holistic review from pv perspective. **Energies**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 10, p. 2631, 2020. Citado na página70.

SHAO, S. et al. Optimizing zno nanoparticle surface for bulk heterojunction hybrid solar cells. **Solar energy materials and solar cells**, Elsevier, v. 118, p. 43–47, 2013. Citado na página40.

SHARMA, S. et al. Spin-coated zno thin films using zno nano-colloid. **Journal of electronic materials**, Springer, v. 35, n. 6, p. 1237–1240, 2006. Citado na página69.

SHOCKLEY, W. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors. **Bell System Technical Journal**, Wiley Online Library, v. 28, n. 3, p. 435–489, 1949. Citado 2 vezes nas páginas45e46.

SIGMA-ALDRICH. **PCBM-Based n-Type Semiconductors.** 2021.<<http://www. sigmaaldrich.com/ technical-documents/articles/materials-science/organicelectronics/ pcbm-n-type-semiconductors.html>>. [Acesso em: 01 out. 2021.]. Citado na página35.

SPYROPOULOS, G. D. et al. Organic bulk heterojunction photovoltaic devices with surfactant-free au nanoparticles embedded in the active layer. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 213904, 05 2012. Citado na página21.

SRIVASTAVA, A.; SAMAJDAR, D. P.; SHARMA, D. Plasmonic effect of different nanoarchitectures in the efficiency enhancement of polymer based solar cells: A review. **Solar Energy**, v. 173, p. 905–919, 10 2018. Citado 2 vezes nas páginas21e22.

STELLING, C. et al. Plasmonic nanomeshes: their ambivalent role as transparent electrodes in organic solar cells. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2017. Citado 2 vezes nas páginas22e43.

STEVENS, L. et al. Impact of the refractive index on coupling structures for silicon solar cells. **Journal of Photonics for Energy**, SPIE, v. 11, n. 2, p. 027001, 2021. Citado 2 vezes nas páginas24e25.

STINGL, A. et al. **Method of Producing a Metal Or Metal Oxide Nanoparticle**. 2021.<<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/072355731/publication/WO2021046586A1?q=phornano>>. [Acesso em: 30 set. 2021]. Citado 2 vezes nas páginas49 e87.

STRAUE, N. et al. Tape casting of ito green tapes for flexible electroluminescent lamps. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 95, n. 2, p. 684–689, 2012. Citado na página34.

TIWARI, R.; CHANDRA, S.; CHAKRABORTY, B. Preparation, characterization and application of rf sputter deposited boron doped silicon dioxide thin films. **Materials science in semiconductor processing**, Elsevier, v. 16, n. 6, 2013. Citado na página29.

TRESS, W. Organic solar cells. In: **Organic Solar Cells**. [S.l.]: Springer, 2014. p. 67–214. Citado na página47.

TROMHOLT, T. et al. Effects of concentrated sunlight on organic photovoltaics. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 96, n. 7, p. 073501, 2010. Citado na página 47.

WANG, Z. et al. Enhanced forward scattering of ellipsoidal dielectric nanoparticles. **Nanoscale Res Letters**, v. 12, p. 58, 01 2017. Citado na página22.

WIBOWO, A. et al. Zno nanostructured materials for emerging solar cell applications. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 70, p. 42838–42859, 2020. Citado 3 vezes nas páginas22,38e39.

WOLF, M.; RAUSCHENBACH, H. Series resistance effects on solar cell measurements. **Advanced energy conversion**, Elsevier, v. 3, n. 2, p. 455–479, 1963. Citado na página47.

WU, Z. et al. Bridging for carriers by embedding metal oxide nanoparticles in the photoactive layer to enhance performance of polymer solar cells. **IEEE Journal of Photovoltaics**, IEEE, v. 10, n. 5, p. 1353–1358, 2020. Citado na página22.

YANG, Z. et al. Scattering effect of the high-index dielectric nanospheres for high performance hydrogenated amorphous silicon thin-film solar cells. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–7, 2016. Citado na página22.

YENGEL, E. **Fabrication and Characterization of Organic Solar Cells**. Tese (Doutorado) — UC Riverside, 2010. Citado na página35.

YOU, J. et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 75–81, 2016. Citado na página40.

YUN, J. et al. Light trapping in bendable organic solar cells using silica nanoparticle arrays. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 3, p. 932–940, 2015. Citado na página73.

ZAK, A. K. et al. Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. **International journal of nanomedicine**, Dove Press, v. 6, p. 1399, 2011. Citado na página65.

ZEGHBROECK, B. J. V. **Principles of semiconductor devices**. [S.l.]: Bart Van Zeghbroeck, 2011. Citado na página23.

ZHANG, C. et al. Investigation of organic bulk heterojunction solar cells from optical aspect. **Solar Cells-Research and Application Perspectives, Chpt**, v. 9, p. 261–280, 2013. Citado na página33.

ZHANG, Q.; CAO, G. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. **Nano today**, Elsevier, v. 6, n. 1, p. 91–109, 2011. Citado na página38.

ZHANG, T. et al. Recent advances in highly efficient organic-silicon hybrid solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 204, p. 110245, 01 2020. Citado na página21.

ZNAJDEK, K. et al. Zinc oxide nanoparticles for improvement of thin film photovoltaic structures' efficiency through down shifting conversion. **Opto-Electronics Review**, Elsevier,v. 25, n. 2, p. 99–102, 2017. Citado 2 vezes nas páginas67e99.

APÊNDICES

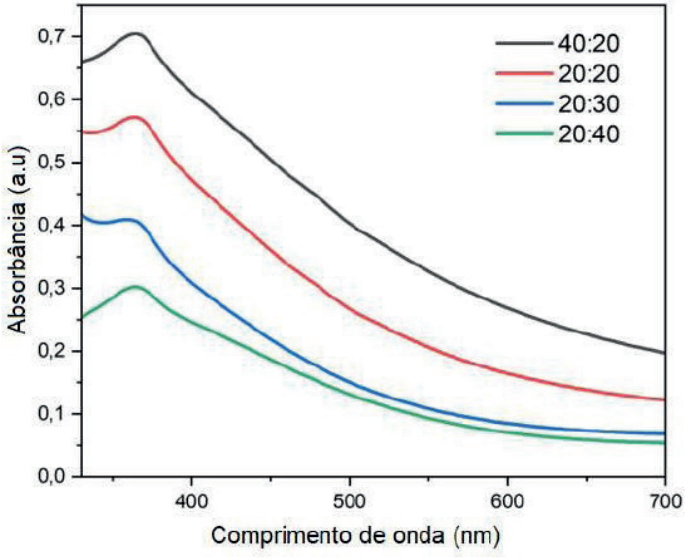
APÊNDICE A – DOPAGEM DO ÓXIDO DE ZINCO E CARACTERIZAÇÃO POR FOTOLUMINESCÊNCIA

Nanopartículas de ZnO dopadas com prata (Ag) e manganês (Mn) foram produzidas usando os seguintes materiais: água ultrapura (Milli Q, Tipo I), nitrato de zinco hexa-hidratado ($Zn(NO_3)_2$•$6H_2O$) 99,9 %, nitrato de prata ($Ag(NO_3)$) 99,99 %, nitrato de manganês tetra- hidratado ($Mn(NO_3)_2$•$4H_2O$) 99,99 % e amido solúvel (C6H10O5)n em forma de pó. Todos os produtos químicos foram adquiridos da Merck KGaA, Darmstadt, Alemanha e usados sem purificação adicional.

Para a produção de ZnO dopado com prata (Ag) e manganês (Mn), o respectivo precur- sor de nitrato foi adicionado em solução aquosa contendo nitrato de zinco hexa-hidratado na proporção de 5 % (massa/massa), adicionando o gel de amido à solução, para cada tipo de ZnO dopado. Cada mistura foi mantida separadamente sob aquecimento (80°C) e agitação por uma hora. Xerogéis estáveis foram formados para cada dopagem e a calcinação foi realizada por uma hora. Como resultado, pós nanométricos foram obtidos: ZnO dopado com prata (ZnO:Ag) e ZnO dopado com manganês (ZnO:Mn).

Na Figura 68, é mostrado o resultado para caracterização por espectroscopia de absorção para filmes finos formados através de deposição de “pasta”de NPs de ZnO dopadas com Manganês (Mn), por spin coater variando-se a concentração da “pasta”.

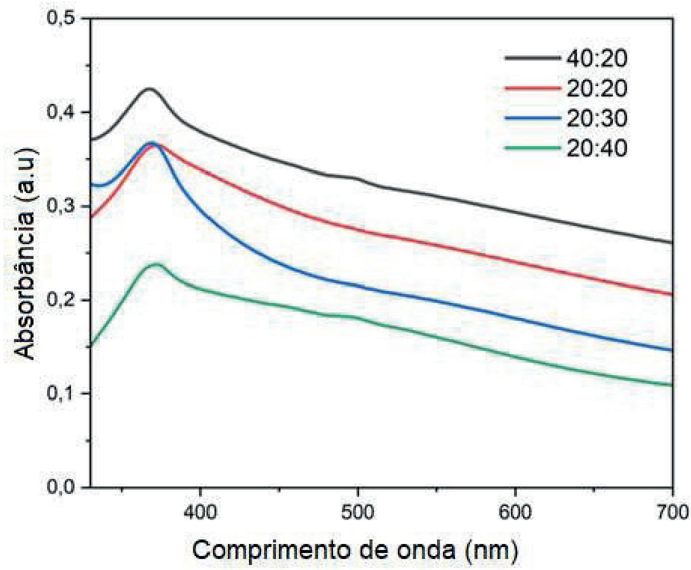
Figura 68 – Espectro de absorbância para filmes finos com NPs de ZnO dopadas com Mn em diferentes concentrações.



Fonte: Pertence ao autor

Na Figura 69, é mostrado o resultado para caracterização por espectroscopia de absorção para filmes finos formados através de deposição de “pasta”de NPs de ZnO dopadas com Prata (Ag), por spin coater variando-se a concentração da “pasta”.

Figura 69 – Espectro de absorbância para filmes finos com NPs de ZnO dopadas com prata em diferentes concentrações.

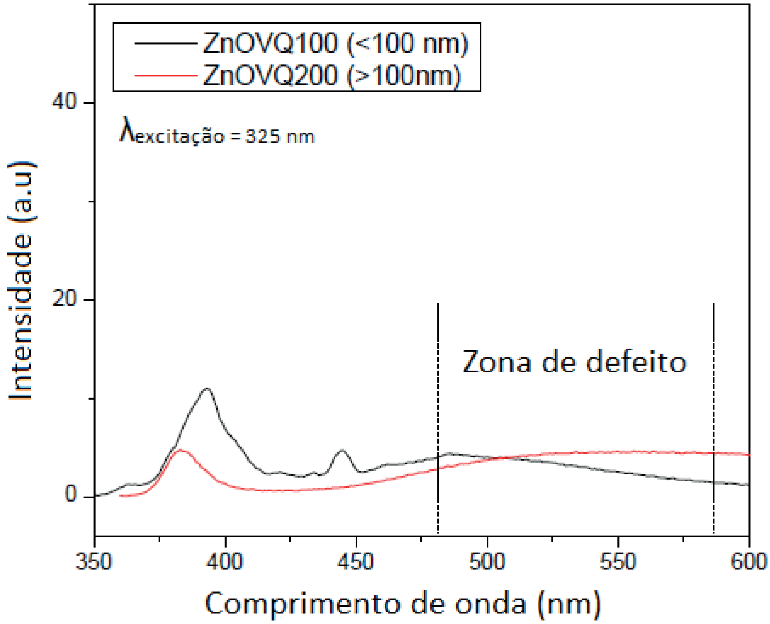


Fonte: Pertence ao autor

As deposisições para filmes finos com NPs de ZnO dopadas com prata e manganês foram realizadas no spin coater com velocidade de 4000 rpm e aceleração de 4000 rpm/s^2.

A Figura 70 mostra caracterização por fotoluminescência para nanoestruturas de ZnO produzidas pelo método VERDEQUANT. Na caracterização foi utilizado como excitação um laser de 325 nm. A curva em vermelho mostra a fotoluminescência para NPs maiores que 100 nm e a curva em preto para NPs menores que 100 nm.

Figura 70 – Caracterização por fotoluminescência para NPs de ZnO produzidas.



Fonte: Pertence ao autor.

Podemos observar pela Figura 70 que as NPs menores que 100 nm apresentam dois picos de emissão, um em 390 nm e outro em 445 nm, já para as NPs maiores que 100 nm observa-se um pico de emissão em 385 nm. O primeiro pico corresponde à emissão banda a banda (*band to band*), enquanto o segundo pico está relacionado aos defeitos de superfície (JANGIR et al., 2017). Tal condição torna este material interessante para aplicações envolvendo *downconversion* (ZNAJDEK et al.,2017).

APÊNDICE B – SIMULAÇÕES EXPLORANDO MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (COMSOL MULTIPHYSICS)

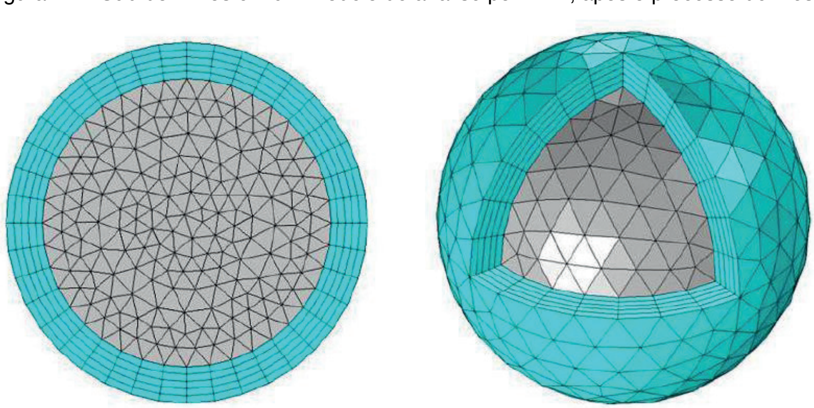
SIMULAÇÕES PARA NANOPARTÍCULA DE ÓXIDO DE ZINCO

As simulações para obtenção de seções de choque de absorção, espalhamento e extinção de nanopartículas de óxido de zinco foram realizadas no software Comsol Multiphysics, utili- zando o método de elementos finitos. Tal método é utilizado para problemas em física que são descritos por Equações Diferenciais Parciais (EDPs). Para problemas e geometrias complexos, onde EDPs não podem ser resolvidas usando métodos analíticos, uma aproximação dessas EDPs, que se baseia em vários tipos de discretização, pode ser utilizada. A discretização envolve a divisão da região em subdomínios (SADIKU,2019). Essas aproximações por discretização podem ser resolvidas com equações de modelo numérico. Consequentemente, essas soluções baseadas em equações de modelo numérico são uma aproximação das soluções das EDPs.

O método dos elementos finitos é empregado para calcular tais aproximações. Os cálculos numéricos usados pelo Comsol Multiphysics, software utilizado neste trabalho, são baseados no FEM. Este é o método padrão para resolver equações diferenciais parciais (EDPs). A análise por FEM de qualquer problema inclui basicamente quatro etapas: (1) discretizar a região do problema em um número finito de elementos ou sub-regiões, (2) derivar as equações que governam o problema para um elemento típico, (3) junção de todos os elementos na região da solução, (4) resolver o sistema de equações obtidas.

A Figura 71 mostra uma região esférica particionada em muitos subdomínios para realizar a computação por FEM. Um aumento no número de malhas pode levar a um refinamento na precisão, mas o tempo de processamento também irão aumentar. No entanto, nem sempre um aumento no número de malhas levará a um aumento na precisão.

Figura 71 – Sub-domínios em um modelo de análise por FEM, após o processo de *mesh*.



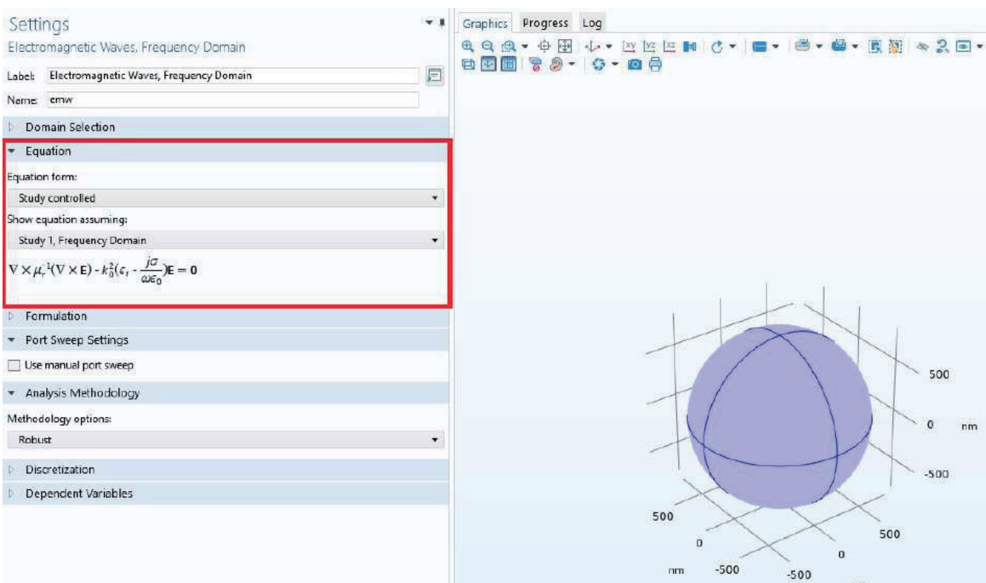
Fonte: Adaptado de (COMSOL,2016).

As ondas eletromagnéticas, no domínio da frequência em ambos os módulos do *Comsol Multiphysics Wave Optics* ou *Radio Frequency* (RF) são baseadas na solução da equação de onda não homogênea.

$$\vec{\nabla} \times \left[\mu_r^{-1}(\vec{\nabla} \times \vec{E})\right] - \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \left(\epsilon_r - j\frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}\right)\vec{E} = 0 \qquad \text{(B.1)}$$

onde, μ_0 e ϵ_0 são respectivamente a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica no vácuo, e μ_r e ϵ_r designam respectivamente a permeabilidade relativa e a permissividade relativa dos meios materiais associados ao problema.

Figura 72 – Modelo desenvolvido no comsol para medir seções de choque de NPs.

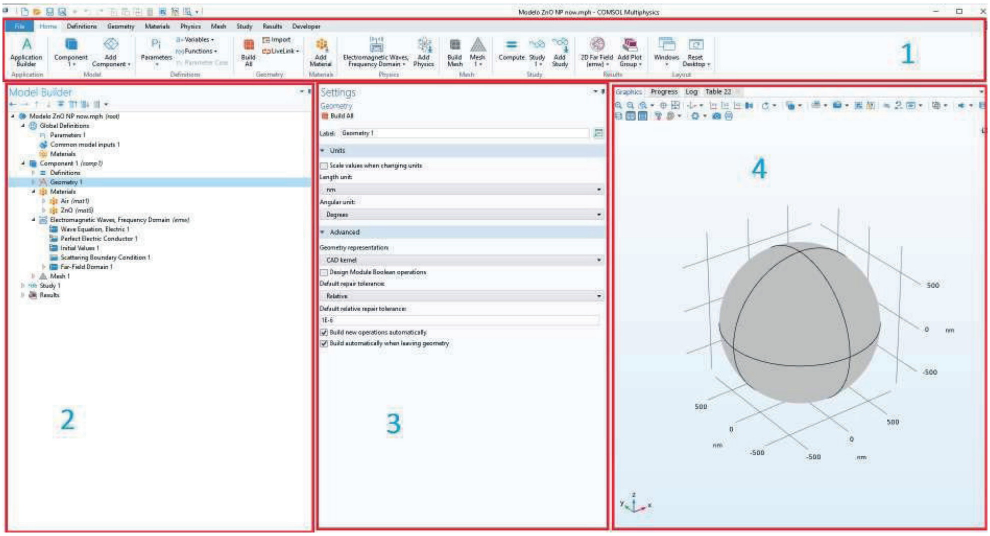


Fonte: Pertence ao autor

Um campo de fundo de amplitude arbitrária foi ajustado para 1 V m^{-1} e uma camada (PML) (*perfectly matched layer*) foi incorporada, pois é um domínio perfeitamente absorvente, para imitar um domínio infinito aberto e não refletivo, Figura 17. Sessões transversais de absorção (σ_{abs}), espalhamento (σ_{sca}) e extinção (σ_{ext}), bem como campo elétrico foram calculados para uma determinada faixa de comprimento de onda.

O *setup* para iniciar a simulação com nanoestruturas no Comsol pode ser visto na Figura 73.

Figura 73 – *Setup* para iniciar a simulação com nanoestruturas no Comsol.

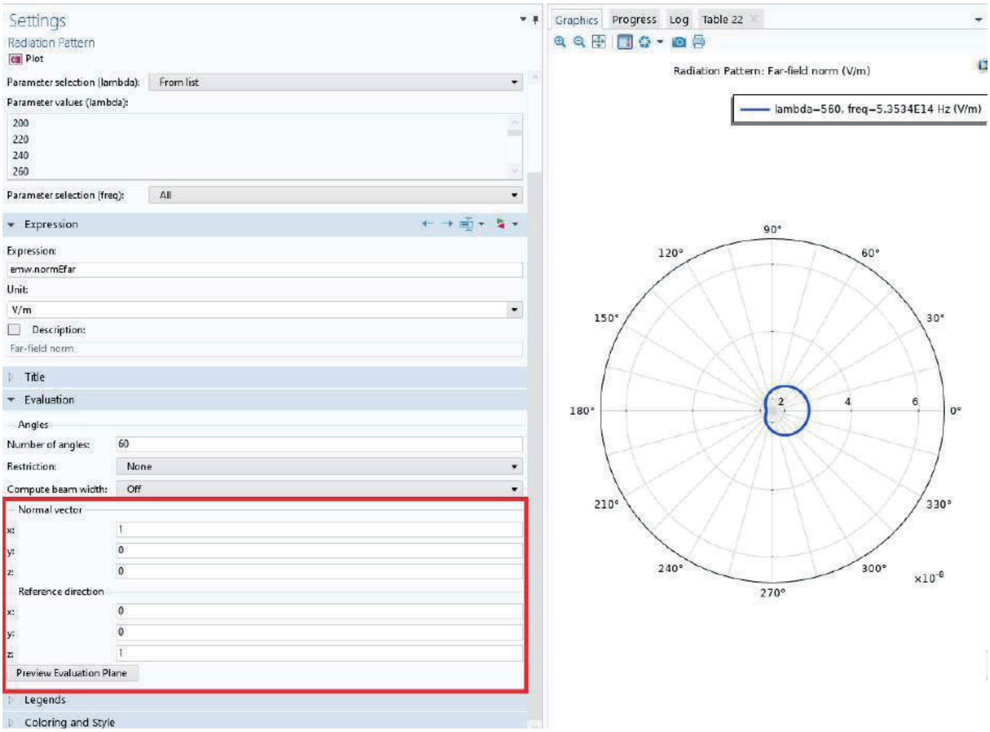


Fonte: Pertence ao autor

Na Figura 73, a tela principal é dividida em quatro partes. A seção 1 é a barra de ferramentas e tem entre suas funções o papel de agregar novos e diversos elementos ao projeto. A Seção 2 (*Model Builder*) é o menu que permite ao usuário navegar ao longo do projeto. Aqui também é possível realizar algumas das funcionalidades da Barra de Ferramentas. A Seção 3 (*Settings*) tem todas as propriedades alteráveis (parâmetros) para um objeto selecionado. A seção 4 (*Graphics*) exibe a geometria do sistema e curvas resultantes obtidas na simulação.

Para simular a direção do espalhamento da luz pela nanopartícula é necessário incluir na seção *Electromagnetic Waves, Frequency Domain (emv)* (seção 2) o domínio *Farfield Domain*, então será possível analisar a direção do espalhamento em 2D e 3D. O comprimento de onda desejado deve ser escolhido na lista *Parameter values*. Para que se possa analisar em 2D é necessário informar o plano de avaliação com a direção do vetor normal e a direção de propagação do feixe, como mostrado na Figura 74.

Figura 74 – Setup para simulação de direção do espalhamento da luz.

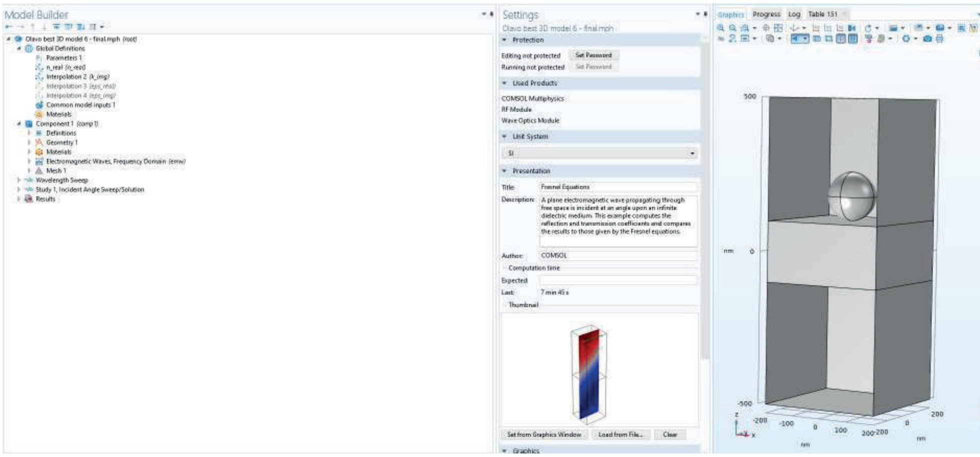


Fonte: Pertence ao autor

SIMULAÇÃO DE SUBSTRATO FOTOVOLTAICO COM NP DE ÓXIDO DE ZINCO NO TOPO

Para construir um modelo capaz de medir Absorbância (*A*), Reflectância (*R*) e Transmitância (*T*) de um substrato com material fotovoltaico com nanoestruturas de óxido de zinco em sua superfície, foi utilizado no Comsol os módulos *Radio Frequency (RF)* e *Wave Optics*. O modelo construído utiliza uma estrutura como um guia de onda onde uma onda plana polarizada linearmente incidente foi configurada para se propagar ao longo da direção Z negativa. Condições de condutor elétrico perfeito (PEC) e condutor magnético perfeito (PMC) foram aplicadas nos limites perpendiculares aos campos *E* e *H*, respectivamente, emulando uma matriz periódica infinita. A tele de início do modelo é mostrada na Figura 75.

Figura 75 – Modelo desenvolvido no comsol para medir Absorbância (*A*), Reflectância (*R*) e Transmitância (*T*) de um substrato com material fotovoltaico com nanoestruturas de óxido de zinco em sua superfície.



Fonte: Pertence ao autor

Para realizar os cálculos da Reflectância e Transmitância, o Comsol faz uso do parâmetro *S* ou parâmetro de dispersão (*S - parameter*). Para um modelo com duas portas, como o que foi utilizado neste trabalho, os parâmetros *S* são:

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \tag{B.2}$$

Para a modelagem proposta nesta trabalho, os elementos S_{12} e S_{22} são nulos, pois estão relacionados ao status off da porta 2, que não tem a função de emissor. Assim, a matriz S é dada por:

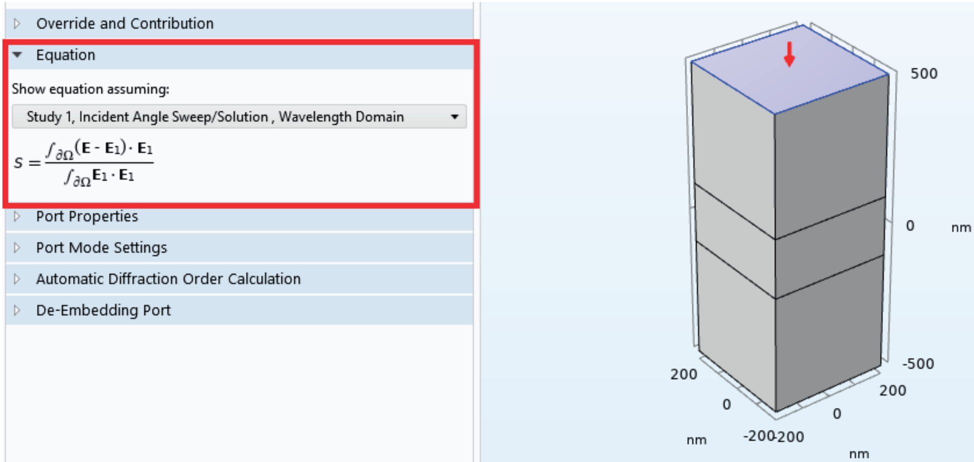
$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & 0 \\ S_{21} & 0 \end{bmatrix} \tag{B.3}$$

Os parâmetros S_{11} e S_{21} são definidos com as seguintes equções respectivamente:

$$S_{11} = \frac{\int_{porta1} (E_c - E_1).E_1 dA_1}{\int_{porta1} (E_1.E_1) dA_1} \tag{B.4}$$

Como mostrado na Figura 76.

Figura 76 – Modelo desenvolvido no comsol para medir reflectância através da porta 1.

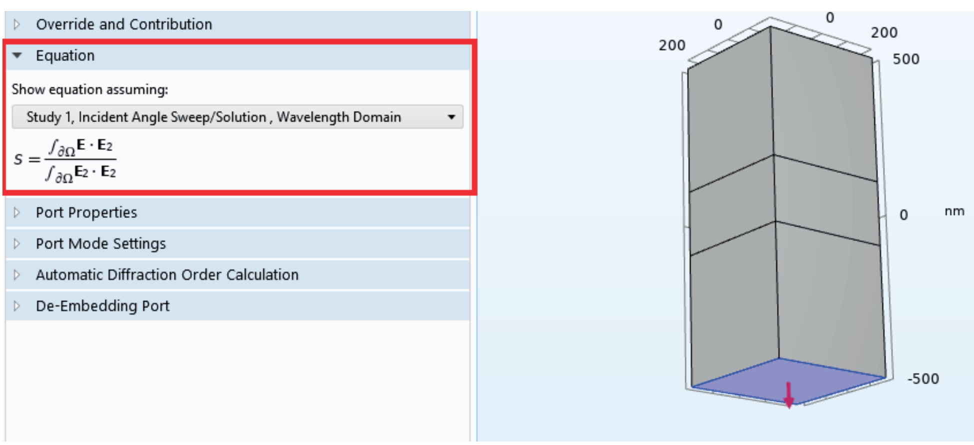


Fonte: Pertence ao autor

$$S_{21} = \frac{\int_{porta2}(E_c.E_2)dA_2}{\int_{porta2}(E_2.E_2)dA_2} \tag{B.5}$$

Como mostrado na Figura 77.

Figura 77 – Modelo desenvolvido no comsol para medir transmitância através da porta 2.



Fonte: Pertence ao autor

Onde o parâmetro S_{11} é o coeficiente de reflexão na porta 1, e o parâmetros S_{21}, é o coeficiente de transmissão na porta 2. O campo elétrico E_c corresponde ao campo elétrico emitido pela porta 1 somado ao campo elétrico refletido que chega a essa porta. O campo elétrico E_1 é medido pela porta 1 e o campo elétrico E_2 é medido pela porta 2.

No Comsol, a Reflectância (R) e a Transmitância (T) são definidas pelas EquaçõesB.6e B.7, respectivamente.

$$R = |S_{11}|^2 \tag{B.6}$$

$$T = |S_{21}|^2 \tag{B.7}$$

Por fim, a absorbância do sistema é calculada através da EquaçãoB.8.

$$A = 1 - R - T \tag{B.8}$$

SOBRE O AUTOR

OLAVO DHYAN DE FARIAS CARDOZO - Engenheiro graduado pela Universidade Federal de Pernambuco (Engenharia Biomédica 2014) com período sanduíche na Université de Technologie de Compiègne (UTC-França), através do programa BRAFITEC. Possui mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares, na área de Células Solares e Sistemas Fotovoltaicos, pela Universidade Federal de Pernambuco (2017). Possui Doutorado em Engenharia Elétrica, na área de Fotônica pela Universidade Federal de Pernambuco, tendo realizado parte do doutorado na Johannes Kepler Universität (JKU-Áustria), através de financiamento do ministério de ciência e pesquisa da Áustria (Ernst Mach Grant). Tem experiência nas seguintes áreas: filmes finos, energia solar fotovoltaica, materiais e dispositivos semicondutores, eletromagnetismo, circuitos elétricos, síntese e caracterização de nanomateriais metálicos e semicondutores, simulação computacional para interação entre luz e matéria, espectroscopia, microscopia, sensores SERS para espectroscopia Raman, fabricação e caracterização de células fotovoltaicas e projetos com sistemas fotovoltaicos. Atuou como pesquisador em nível de doutorado no LIOS (Linz Institute for Organic Solar Cells, JKU, Linz, Áustria), produzindo e caracterizando dispositivos fotovoltaicos baseados em filmes finos, sob a orientação do professor Niyazi Serdar Sariçiftçi. É co-fundador da empresa Phornano Holding GmbH, Áustria, junto a Andreas Stingl (co-fundador da FEMTOLASERS), com atuação na área de materiais avançados e fotônica. Atua como docente colaborador (pós doutorado) no Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais (PPGMTR) da Universidade Federal de Pernambuco, onde desenvolve pesquisa com filmes finos de materiais semicondutores para aplicações em células fotovoltaicas de terceira geração.

NANODIFUSORES DE ÓXIDO DE ZINCO EM

CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCEIRA GERAÇÃO

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

@atenaeditora

www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena Editora

Ano 2024

NANODIFUSORES DE ÓXIDO DE ZINCO EM

CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCEIRA GERAÇÃO

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

@atenaeditora

www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena Editora

Ano 2024